



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA CHEMICKÁ**

FACULTY OF CHEMISTRY

**ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ**

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**NOVÉ POSTUPY PŘÍPRAVY POLYMERŮ KYSELINY  
MLÉČNÉ**

NEW PROCESSES OF LACTID ACID POLYMERS PREPARATION

**DIZERTAČNÍ PRÁCE**

DOCTORAL THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Ing. Silvestr Figalla**

**ŠKOLITEL**

SUPERVISOR

**doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.**

**BRNO 2018**

## Zadání dizertační práce

Ústav: Ústav chemie materiálů  
Student: **Ing. Silvestr Figalla**  
Studijní program: Makromolekulární chemie  
Studijní obor: Chemie makromolekulárních materiálů  
Vedoucí práce: **doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.**  
Akademický rok: 2017/18

### Název dizertační práce:

Nové postupy přípravy polymerů kyseliny mléčné

### Zadání dizertační práce:

Experimentální ověření možností přípravy vysokomolekulárního polylaktidu z ethyllaktátu.

Postup výzkumu rozčlenit na etapy:

- 1) příprava bezvodého ethylesteru kyseliny mléčné
- 2) polymerace ethyllaktátu transesterifikací
- 3) depolymerace oligomerního ethyllaktátu na laktid kyseliny mléčné
- 4) polymerace laktidu otevřením kruhu na vysokomolekulární polylaktid

Hlavním cílem disertace je získat základní poznatky o těchto klíčových procesech.

### Termín odevzdání dizertační práce: 1.9.2018

-----  
Ing. Silvestr Figalla  
student(ka)

-----  
doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.  
vedoucí práce

-----  
doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.9.2017

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
děkan

FIGALLA, S. *Nové postupy přípravy polymerů kyseliny mléčné*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. 149 s. Vedoucí dizertační práce doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc..

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem disertační práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....  
Podpis studenta

## PODĚKOVÁNÍ

Rád bych poděkoval vedoucímu dizertační práce doc. RNDr. Jaroslavu Petrůjovi, CSc. za poskytnutí věcných rad během mého studia na fakultě chemické i předání cenných životních zkušeností nejen z oboru makromolekulární chemie. Dále bych rád poděkoval mé rodině za trvalou podporu v průběhu studia i kolegům za vytvoření přátelského a tvůrčího prostředí.

# ABSTRAKT

Práce se zaměřuje na nové postupy přípravy derivátů kyseliny mléčné. Hlavním cílem bylo ověření proveditelnosti přípravy vysokomolekulárního polylaktidu s využitím ethyllaktátu jako prekursoru syntézy laktidu. Část práce je věnována novému postupu přípravy samotného ethyllaktátu. Experimentální část práce je rozdělena podle dílčích kroků na cestě od kyseliny mléčné po vysokomolekulární polylaktid.

Příprava bezvodého ethylesteru kyseliny mléčné (EtLA) byla řešena inovativní cestou s využitím alkoholýzy oligomerní kyseliny mléčné. K této metodě byl odvozen kinetický model pro izotermální alkoholýzu s ekvimolárním zastoupením reaktantů. Studována byla rovněž neizotermální alkoholýza za varu reakční směsi při atmosférickém tlaku. Nalezená metoda je svou koncepcí zcela odlišná od soudobé technologie přípravy ethyllaktátu.

Získaný ethyllaktát byl oligomerován transesterifikací za odštěpení ethanolu na nízko- i vysokomolekulární oligomer za pomoci nově nalezených katalyzátorů vhodných pro dané reakční prostředí. K oligomeraci na nízkomolekulární oligomer vhodný pro přípravu laktidu ( $M_n \approx 1000 \text{ g.mol}^{-1}$ ) byl využit laktát cínatý. K experimentální polymeraci ethyllaktátu na produkt s molekulovou hmotností v desítkách kDa pak nově syntetizovaný tetraethylaktoxytitanát.

K depolymeraci oligomeru na laktid byla optimalizována laboratorní metoda, přičemž byly nalezeny podmínky maximalizující výtěžek laktidu. Tyto podmínky jsou: teplota 225 °C, tlak 2 kPa, katalýza 0,05 mol% laktátu cínatého vůči laktátovým jednotkám v oligomeru. Připravený laktid byl rafinován do polymerní čistoty, destilací a následnou rekrystalizací z ethylacetátu a toluenu. Laktid byl dále využit k optimalizaci podmínek ROP polymerace.

Byla optimalizována metoda přípravy vysokomolekulárního PLA prostřednictvím ROP polymerace laktidu. Optimalizací byla nalezena vhodná koncentrace katalyzátoru v kombinaci s polymerační teplotou a délkou polymerace. Jako katalytický systém byla využita ekvimolární směs 2-ethylhexanoátu cínatého a 1-dekanolu. Optimální podmínky ROP pro dosažení maximální molekulové hmotnosti při současném potlačení barevných změn polymeru jsou: koncentrace katalyzátoru 0,01 mol% vůči laktidu, polymerační teplota 160 °C a délka polymerace 4 h. Při těchto podmínkách byl připraven polymer o  $M_w = 447 \pm 7,8 \text{ kg.mol}^{-1}$ .

Na optimalizovaném polymeračním systému byl experimentálně ověřen vliv přirozeně se vyskytujících kontaminantů laktidu a jejich vlivu na průběh a výsledek ROP polymerace. Účelem bylo posouzení vlivu kontaminace laktidu vodou a ethanolem jako přirozených kontaminantů laktidu při jeho přípravě z oligomerů kyseliny mléčné resp. ethyllaktátu. Výsledky jasně potvrzují řádově menší citlivost polymeračního systému na přítomnost ethanolu a jeho reakčních produktů s laktidem (ethyllaktát a jeho dimer) v porovnání s kontaminací vody. V případě přítomnosti vody je průběh a i výsledek polymerace co do konverze i dosažené molekulové hmotnosti negativně ovlivněn i při obsahu vody v řádu 0,001 %. Naopak přítomnost ethanolu má pozitivní vliv na konverzi laktidu i stabilizaci polydisperzita polymeru. K dosažení molekulových hmotností PLA obdobných s komerčně dostupnými produkty vyhoví i laktid s hmotnostním obsahem ethanolu v řádu desetin procenta. Tento rozdíl představuje výraznou výhodu v navržené technologii přípravy PLA z ethyllaktátu, zejména pro nižší nároky na purifikaci surového laktidu do polymerní čistoty.

## **KLÍČOVÁ SLOVA:**

Kyselina mléčná, ethyllaktát, esterifikace, polytransesterfikace, oligomerace, polymerace s otevřením kruhu, polylaktid, PLA

# ABSTRACT

The work focuses on new processes for the preparation of lactic acid derivatives. The main objective was to verify the feasibility of preparing high molecular weight polylactide using ethyl lactate as a precursor of lactide synthesis. Part of the work is devoted to the new ethyl lactate synthesis method. The experimental part of the thesis is divided into partial key steps on the way from the lactic acid to the high molecular polylactide.

The preparation of anhydrous ethyl ester of lactic acid (EtLA) was solved in an innovative way using alcoholysis of the oligomeric lactic acid. A kinetic model for isothermal alcoholysis and equimolar reactants ratio was derived from this method.

The ethyl lactate was oligomerized by transesterification into the low and high molecular weight oligomer with the help of newly found catalysts suitable for the reaction medium. Stannous lactate was used as catalyst for oligomerization of the low molecular weight polymer suitable for the preparation of lactide ( $M_n \approx 1000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Experimental polymerization of ethyl lactate into high molecular weight product in tens of kDa has been investigated with newly synthesized tetraethyl lactoyl titanate,  $\text{Ti}(\text{EtLA})_4$ .

The laboratory method was derived for the depolymerization of the oligomer into lactide. Optimal conditions found for lactidation are as follow: temperature  $225^\circ \text{C}$ , pressure 2 kPa, catalysis 0,05 mol% of stannous lactate (with respect to oligomer lactate units). The prepared lactide was refined to polymer grade purity by distillation and subsequent recrystallization from ethyl acetate and toluene.

The method for the preparation of high molecular weight PLA through ROP polymerization of lactide has been optimized. By optimization, suitable catalyst concentration was found in combination with the polymerization temperature and the polymerization length. An equimolar mixture of Tin 2-ethylhexanoate and 1-decanol was used as the catalytic system. The optimal ROP conditions for achieving the maximum molecular weight and suppressed polymer coloration (yellowing) are: catalyst concentration 0,01 mol%, temperature  $160^\circ \text{C}$ , and polymerization length 4 hours. PLA with molecular weight  $M_w = 447 \pm 7,8 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  was prepared at these conditions and good repeatability of the result was achieved.

The effect of naturally occurring lactide contaminants and their influence on the course and ROP result was experimentally verified on the optimized polymerization system. The purpose was to explore the effect of lactide contamination with water and ethanol as natural lactide contaminants.

The results clearly confirm the orderly lower sensitivity of the polymerization system for the presence of ethanol as compared to water contamination. In the case of the presence of water, the course and the result of the polymerization in terms of both the conversion and achieved molecular weights are negatively affected, even when the water content is in the order of 0,001%. Conversely, the presence of ethanol has a positive effect on lactide conversion and polymer polydispersity. Lactides with an alcohol content of about one-tenth of a percent are suitable to reach molecular weights of PLA similar to commercially available products. This difference shoves a significant advantage in the proposed technology of preparing PLA from ethyl lactate, especially for easier purification of crude lactide into polymer grade purity.

## **KEY WORDS:**

Lactic acid, ethyl lactate, esterification, polytransesterification, oligomerization, ROP polymerization, polylactide, PLA

# OBSAH

1	Úvod.....	9
2	Teoretická Část .....	11
2.1	Kyselina mléčná: vlastnosti a výroba.....	11
2.1.1	Výroba kyseliny mléčné .....	12
2.1.2	Průmyslová výroba kyseliny mléčné .....	13
2.1.3	Čistota kyseliny mléčné .....	15
2.1.4	Substráty pro fermentační výrobu kyseliny mléčné.....	16
2.1.5	Alternativní postupy výroby a purifikace kyseliny mléčné .....	17
2.2	Výroba laktidů a polylaktidů.....	22
2.2.1	Cyklické dimery kyseliny mléčné – laktidy .....	22
2.2.2	Polymerace laktidů.....	25
2.2.3	Koordinačně-inserční mechanismus polymerace laktidu .....	25
2.2.4	Průmyslová výroba laktidů a polylaktidů .....	28
2.2.5	Suroviny, energie a emise technologie PLA.....	30
2.3	Polymery kyseliny mléčné .....	34
2.3.1	Obecná charakteristika.....	34
2.3.2	Krystalická fáze PLA .....	35
2.3.3	Vztah molekulové hmotnosti a vlastností PLA .....	38
2.3.4	Degradace a biodegradace PLA ve vnějším prostředí .....	40
2.3.5	Současný vývoj produkce PLA.....	41
2.4	Alternativní způsoby výroby PLA - polykondenzace v pevné fázi .....	44
2.4.1	Základní poznatky polykondenzace v pevné fázi .....	44
2.4.2	Faktory ovlivňující rychlost SSP .....	46
2.4.3	Vliv teploty na SSP .....	47
2.4.4	Vliv molekulové hmotnosti prepolymeru .....	47
2.4.5	Velikost a tvar částic prepolymeru .....	48
2.4.6	Katalýza SSP.....	49
2.4.7	Příprava prepolymerů kyseliny mléčné pro SSP .....	49
2.4.8	Základní reakce syntézy prepolymerů kyseliny mléčné .....	52
2.4.9	Praktické výsledky SSP PLA.....	54
2.5	Alternativní způsoby výroby PLA - alkylaktáty jako monomer.....	55
2.5.1	Alkylestery kyseliny mléčné.....	55
2.5.2	Výroba ethylesteru kyseliny mléčné.....	55



2.5.3	Klasická výroba EtLA.....	56
2.5.4	Výroba EtLA pomocí reaktivní destilace .....	57
2.5.5	Výroba EtLA s využitím pervaporace .....	59
2.5.6	Semikontinuální způsob výroby EtLA.....	61
2.5.7	Využití ethyllaktátu pro přípravu polymerů PLA .....	62
2.5.8	Srovnání polykondenzace LA s polytransesterifikací alkylesteru LA.....	62
2.6	Hlavní cíle práce.....	66
3	Experimentální část.....	67
3.1	Použité chemikálie .....	67
3.2	Přístroje a vybavení.....	68
3.3	Charakterizační techniky.....	69
3.3.1	Plynová chromatografie: .....	69
3.3.2	FTIR spektrometrie (Bruker Tensor 27) .....	69
3.3.3	NMR spektrometrie (Bruker Avance III 700 MHz) .....	69
3.3.4	Gelová permeační chromatografie (Agilent HPLC series 1100).....	69
3.3.5	Diferenciální skenovací kalorimetrie (TA instruments 2920) .....	69
3.3.6	Stanovení vody metodou dle Karla Fischera .....	69
3.3.7	Stanovení molekulové hmotnosti oligomerů metodou koncových skupin .....	70
3.4	Příprava bezvodého ethylesteru kyseliny mléčné .....	71
3.4.1	Koncepce syntézy bezvodého ethyllaktátu .....	71
3.4.2	Oligomerace kyseliny mléčné.....	73
3.4.3	Transesterifikace oligomerní kyseliny mléčné ethanolém.....	77
3.5	Oligomerace ethyllaktátu .....	93
3.5.2	Podmínky oligomerace ethyllaktátu .....	97
3.5.3	Polymerace EtLA do vysoké molekulové hmotnosti.....	100
3.6	Příprava laktidů z oligomerů EtLA .....	103
3.6.1	Aparaturní vybavení pro přípravu laktidů.....	104
3.6.2	Experimentální procedura .....	105
3.6.3	Čistota připraveného laktidu .....	112
3.6.4	Purifikace laktidu .....	114
3.7	Optimalizace polymerace laktidů v tavenině .....	116
3.7.1	Experimentální procedura ROP laktidu .....	116
3.7.2	Vliv koncentrace katalyzátoru na ROP laktidu.....	117
3.7.3	Vliv teploty na ROP laktidu .....	118
3.7.4	Vliv délky polymerace na ROP laktidů .....	119

3.8	Vliv přirozených kontaminantů na polymerizovatelnost laktidu .....	121
3.8.1	Experimentální ověření vlivu kontaminantů na ROP laktidu .....	121
4	Závěr .....	127
5	Zdroje.....	129
6	Seznam symbolů a zkratk.....	142
7	Seznam tabulek .....	145
8	Seznam obrázků .....	146

# 1 ÚVOD

Sílicí důraz kladený na ekologii a využívání obnovitelných zdrojů v materiálové chemii přináší zcela nový pohled na polymery využívané v praxi. Ke dříve běžným materiálovým vlastnostem se nyní připojuje i oprávněný požadavek na biodegradovatelnost a obnovitelnost vstupních surovin. Zvýšený zájem o oblast bioplastů vede do značné míry k revizi názoru, že bioplasty jsou vždy kompromisem mezi dosahovanými vlastnostmi a ekologickými ukazateli. Neotřesitelnou pozici polyolefinů coby komoditních polymerů udržuje hlavně nízká cena, které je dosahováno díky vysokému stupni optimalizace těchto velkokapacitních výrob. Druhým důvodem je nízká cena vstupní komodity – ropy. Tato nákladová položka však vytrvale od 70. let vzrůstá a dosahuje nyní sedminásobku. V blízké budoucnosti lze očekávat postupné dorovnání cen polyolefinů s dnes vyvíjenými bioplasty. Vůbec nejslibněji v současnosti rozvíjející se oblastí jsou polyestery, jejichž surovinová základna vychází z obnovitelných zdrojů. Polyestery, které mají pro své výborné užitné vlastnosti možnost přímo atakovat dnešní komoditní polyolefiny jsou polymery kyseliny mléčné. Jde hlavně o polylaktidy a polykyselinu mléčnou (PLA). Ačkoliv byla polykyselina mléčná vůbec prvním syntetickým připraveným polyesterem již v roce 1833, až vývoj v posledních dvaceti letech vedl k vyřešení hlavních problémů velkokapacitní výroby [1]. Ta umožnila výrazné snižování ceny produkovaného polymeru i ekologické stopy výroby. První aplikace PLA ukázaly technologickou i ekonomickou schůdnost náhrady komoditního polymeru bioplastem nezávislým na zdrojích ropy. Tento jednoznačný úspěch spojený s rychlým růstem světové produkční kapacity PLA ukazuje na reálnou možnost zařazení PLA do rodiny komoditních plastů jako PE, PP, PS, a PVC. Postupný přechod lidstva od polyolefinů k polymerům s heteroatomy v hlavním řetězci, jako jsou polyestery, polyamidy a polysacharidy, představuje bod zvratu směřující k využití přírodní strategie výstavby polymerů. Respektování těchto přírodních principů nemůže být chybou ve směřování polymerní chemie budoucnosti.

Soudobá technologie výroby polymerů kyseliny mléčné svým principem kopíruje dlouho známý postup s využitím cyklických dimerů kyseliny mléčné – laktidů, které se podrobují polymeraci s otevřením kruhu. Ačkoliv je postup výroby laktidů z kyseliny mléčné dobře zvládnutý, představuje energeticky i ekonomicky náročný krok na cestě k vysokomolekulárnímu polymeru. Problematická je především purifikace připraveného laktidu, který nesmí obsahovat ani stopová množství vody. Voda se však v reakčním prostředí vyskytuje přirozeně jako vedlejší produkt esterifikace a kontaminaci laktidu nelze zabránit. Přímá syntéza vysokomolekulární polykyseliny mléčné v tavenině byla považována za neproveditelnou pro těžkosti s odstraňováním kondenzátu – vody v závěrečné fázi polykondenzace kyseliny mléčné. V roce 2000 Moon se spolupracovníky publikoval metodu založenou na vhodné kombinaci katalyzátorů p-toluensulfonové kyseliny s  $\text{SnCl}_2$  a dosáhl tak přímou polykondenzací molekulové hmotnosti  $1,2 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . [2] Polymer této délky již svými mechanickými vlastnostmi může konkurovat komerčně dostupným polylaktidům. Přímá polykondenzace kyseliny mléčné má mnoho úskalí, zejména dlouhé reakční časy, kdy je polymer vystaven vysokým teplotám, což vede k jeho částečné degradaci spojené s barevnými změnami a zvyšováním polydisperzity. Velký inovační potenciál v přímé polykondenzaci kyseliny mléčné má využití polykondenzace v pevné fázi. Průmyslově se již

aplikuje pro přípravu některých polyamidů i pro materiálovou recyklaci polyethyltereftalátu [3]. Polymerace v pevné fázi umožňuje až několikanásobné zvýšení molekulové hmotnosti výchozího prepolymery za současného potlačení degradačních reakcí. Tato koncová úprava polymeru, někdy označována jako postkondenzace, využívá krystalinity prepolymery. Předpokládá se, že v amorfní fázi krystalického prepolymery jsou zakoncentrovány koncové skupiny schopné další kondenzace. Současně znehyněná část polymeru v krystalické fázi nepodléhá tak snadno degradačním pochodům.

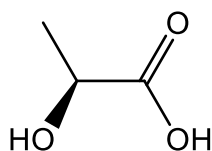
S rozvojem bio-ekonomiky se dostávají do oblasti zvýšeného zájmu i jiné deriváty kyseliny mléčné, zejména její alkyestery. Z mnoha připravitelných esterů kyseliny mléčné se vymyká pro svou zcela obnovitelnou surovinovou základnu a nulovou toxicitu ethyllaktát. Tato kapalina má pro své vhodné fyzikálně-chemické vlastnosti značný potenciál coby ekologické rozpouštědlo. Disertační práce bude zaměřena na přípravu a využití ethyllaktátu jako možného prekurozoru syntézy PLA. Náhrada kyseliny mléčné jejím alkylesterem může přinést řadu procesních výhod, zejména možnost purifikace ethyllaktátu destilací na potřebnou „polymerní“ čistotu i následnou syntézu laktidů ve zcela bezvodém prostředí. Teoretická část je současně koncipována jako stručný studijní materiál pro zájemce o technologii a polymery kyseliny mléčné. Z tohoto důvodu jsou šířeji rozvedeny i kapitoly jen nepřímo související s tématem disertační práce. Jejich uvedení je však vhodné pro pochopení vzájemných vztahů mezi výrobou kyseliny mléčné a jejím využitím pro přípravu bioplastů.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

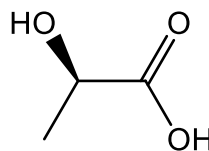
Ačkoli je cílem práce výzkum využití alkylesterů kyseliny mléčné k syntéze polymerů, nelze tuto metodu vytrhnout z kontextu celé technologie kyseliny mléčné a jejích derivátů. Má-li být nová metoda přípravy vysokomolekulární polykyseliny mléčné uplatnitelná resp. konkurenceschopná v průmyslovém měřítku, musí navazovat svým pojetím na současný stav poznání. Z tohoto důvodu budou v první části shrnuty základní poznatky průmyslové výroby kyseliny mléčné, PLA polymerů a jejich prekurzorů.

### 2.1 Kyselina mléčná: vlastnosti a výroba

Kyselina mléčná (LA), systematickým názvem kyselina 2-hydroxypropanová, patří mezi nejjednodušší chirální sloučeniny. Jde o v přírodě nejběžnější  $\alpha$ -hydroxykyselinu, produkovanou celou řadou organismů jako metabolický produkt. Na biochemickém principu je založena rovněž její průmyslová výroba. Z tohoto hlediska jde o látku přírodě blízkou s možností vstupování do dalších metabolických cyklů, jejichž výsledkem je rozklad na oxid uhličitý a vodu. Z pohledu polymerní chemie je tato kyselina zajímavá pro možnost přímé polykondenzace, kde chiralita monomerů může vést k širokému spektru vlastností připravených polymerů. Kyselina mléčná je relativně silnou kyselinou s  $pK_a=3,86$ . Snadné disociaci kyselého vodíku napomáhá existence intramolekulárního vodíkového můstku mezi hydroxylovou skupinou a jedním z kyslíkových atomů karboxylu. Z tohoto důvodu je cca 10x silnější kyselinou než kyselina propanová s  $pK_a=4,87$ . Ačkoli je kyselina mléčná takřka vždy dostupná v kapalně formě jako vodný roztok, jde o krystalickou látku s teplotou tání 53 °C. Jako krystalickou ji lze získat pouze lyofilizací. Komerčně dostupná kyselina mléčná bývá ve formě 80 % roztoku. Při této koncentraci již kyselina obsahuje lineární oligomery pro existenci chemické rovnováhy mezi kyselinou, oligomery a vodou [5].



(S)-2-hydroxypropanová kyselina  
L-(+)-kyselina mléčná



(R)-2-hydroxypropanová kyselina  
D-(-)-kyselina mléčná

**Obrázek 1** Struktura a možné označení izomerů kyseliny mléčné

Optické izomery kyseliny mléčné bývají často mylně označovány pro záměnu optické otáčivosti za konfiguraci substituentů na chirálním uhlíku. U kyseliny mléčné a zejména v nomenklatuře jejich polymerů je často používáno starších stereodeskriptorů D/L namísto R/S dle IUPAC. Označení symboly (+) a (-) značí směr stáčení polarizovaného světla roztoky těchto kyselin. I když spolu chiralita s optickou otáčivostí souvisí, nelze toto označení zaměňovat. Míra i směr optické otáčivosti záleží nepřímo na koncentraci roztoků. Koncentrované roztoky kyseliny mléčné vždy obsahují jisté množství oligomerů, které způsobují změnu směru optické otáčivosti. S čistě racemickou směsí se lze setkat pouze výjimečně u kyseliny připravené syntetickou cestou.

**Tabulka 1:** Vybrané vlastnosti kyseliny mléčné [5]

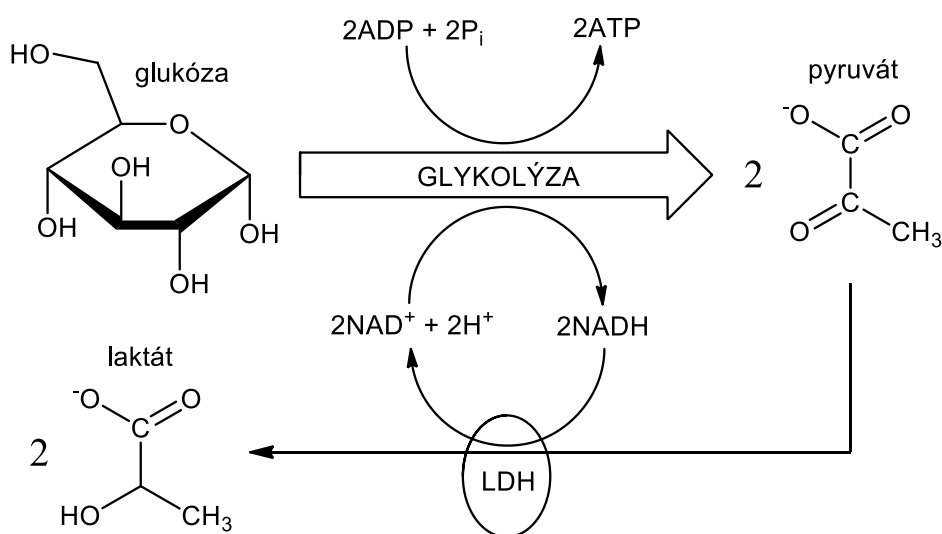
Vlastnost	Hodnota
Systematický název	kyselina 2-hydroxypropanová
Sumární vzorec	$C_3H_6O_3$
Molekulová hmotnost	90,0779 g.mol <sup>-1</sup>
Teplota tání	53 °C bezvodá opticky čistá, 18 °C racemát
Teplota varu	122 °C při 1,6 kPa
Disociační konstanta	3,86
Dielektrická konstanta	19,4 (19 °C)
Viskozita (85% roztok)	28,5 mPa.s
Hustota 80% roztok/ pevná	1,186 g.cm <sup>-3</sup> / 1,208 g.cm <sup>-3</sup>
Index lomu	1,427

### 2.1.1 Výroba kyseliny mléčné

Takřka veškerá instalovaná výrobní kapacita kyseliny mléčné je založena na biochemickém fermentačním principu. Vstupní surovinou může být takřka jakýkoliv zdroj sacharidů, avšak z hlediska výtěžnosti celého procesu jsou v současnosti využívány jen na sacharidy resp. polysacharidy bohaté zdroje jako kukuřičný škrob, cukrová třtina a cukrová řepa. Na provozní parametry a specifika má zásadní vliv použitý typ mikroorganismů. Nároky na prostředí a skladbu fermentačního média se mohou v závislosti na druhu organismů značně lišit. Rozhodujícím faktorem bývá druh použitého substrátu i způsob odstraňování respektive neutralizace vznikající kyseliny mléčné.

Fermentační stupeň je už z principu fermentace řešen jako anaerobní. Kyselina mléčná je u průmyslových výrob jediným produktem utilizace sacharidových substrátů, jde tedy o homofermentaci. Z biochemického hlediska však není dělení na homo- a heterofermentační organismy zcela správné, jelikož je skladba produktů fermentace závislá do značné míry na vstupním substrátu. Může tak docházet k homofermentaci v případě zpracování hexóz (např. na dvě molekuly kyseliny mléčné) a heterofermentaci v případě pentóz (např. kyselina mléčná + etanol nebo kyselina octová). Hojně využívané organismy jsou bakterie mléčného kvašení z rodů *Lactococcus*, *Streptococcus*, *Enterococcus* a některé laktobacily. Ty produkují kyselinu mléčnou v anaerobních, substrátem nelimitovaných podmínkách. Kyselina mléčná vzniká z hexóz metabolickou dráhou navazující na glykolýzu, jejímž konečným produktem je pyruvát. Redukcí pyruvátu vzniká laktát. Během glykolýzy vznikají rovněž dva ekvivalenty redukovaného koenzymu NADH. Právě tento koenzym poskytuje potřebný redukční potenciál k redukci pyruvátu na laktát. Sám se přitom oxiduje na NAD<sup>+</sup> a vrací se do glykolýzního cyklu. Redukce pyruvátu na laktát je katalyzována enzymem laktát dehydrogenázou (LDH). Tento enzym existuje ve dvou izomerech jako L-LDH a D-LDH. Právě přítomnost jednoho z těchto enzymů v metabolické dráze má za následek vznik L nebo

D izomeru kyseliny mléčné. Některé organismy mohou tyto enzymy obsahovat oba v různém zastoupení, kde je produktem směs obou izomerů LA [6]. Zjednodušené schéma vzniku laktátu ilustruje následující obrázek.



**Obrázek 2** Princip vzniku laktátu z hexózy během fermentace, upraveno dle [7]

Vznikající kyselina mléčná postupně snižuje pH fermentační břečky, což vede ke snižování rychlosti dalšího vzniku kyseliny a následně k úplnému zastavení biochemického pochodu. Ačkoliv většina organismů při nízkém pH dokáže přežít, nedochází k dalšímu vzniku produktu ani růstu nových bakterií. Z tohoto důvodu je nutno ve fermentoru udržovat optimální pH pro maximalizaci rychlosti vzniku kyseliny a to neutralizací vhodnou zásadou. Nejčastěji je využíván hydroxid vápenatý, u nových technologií také amoniak a uhličitán sodný. Produkt poté vzniká ve formě příslušné soli - laktátu. Průmyslová výroba kyseliny mléčné s využitím bakterií mléčného kvašení dosahuje výkonu 2,5 g.dm<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup> a maximální koncentrace laktátu cca 120 g.dm<sup>-3</sup>. Fermentace je vedena jak diskontinuálně, tak kontinuálně, přičemž diskontinuální výroba v několika paralelně pracujících fermentorech dosahuje mírně vyšších výtěžků za současně vyšší odolnosti vůči bakteriální infekci. Ta představuje u kontinuální přípravy nutnost odstávky a sanitace celé výrobní technologie. Fermentační cyklus trvá zpravidla 2-5 dní. U vsádkového systému v prvních dnech dochází k postupné inokulaci a rozmnožení bakterií mléčného kvašení. V závěrečné fázi rychlost vzniku produktu klesá. Rychlost vzniku kyseliny je i v případě neutralizace na optimální pH silně závislá na množství rozpuštěného laktátu ve fermentačním médiu. Pokud se kyselina neutralizuje pomocí Ca(OH)<sub>2</sub>, je maximální výtěžek limitován rozpustností vznikajícího laktátu vápenatého na cca 100-120 g.dm<sup>-3</sup> při teplotě v rozmezí 30-40 °C [8].

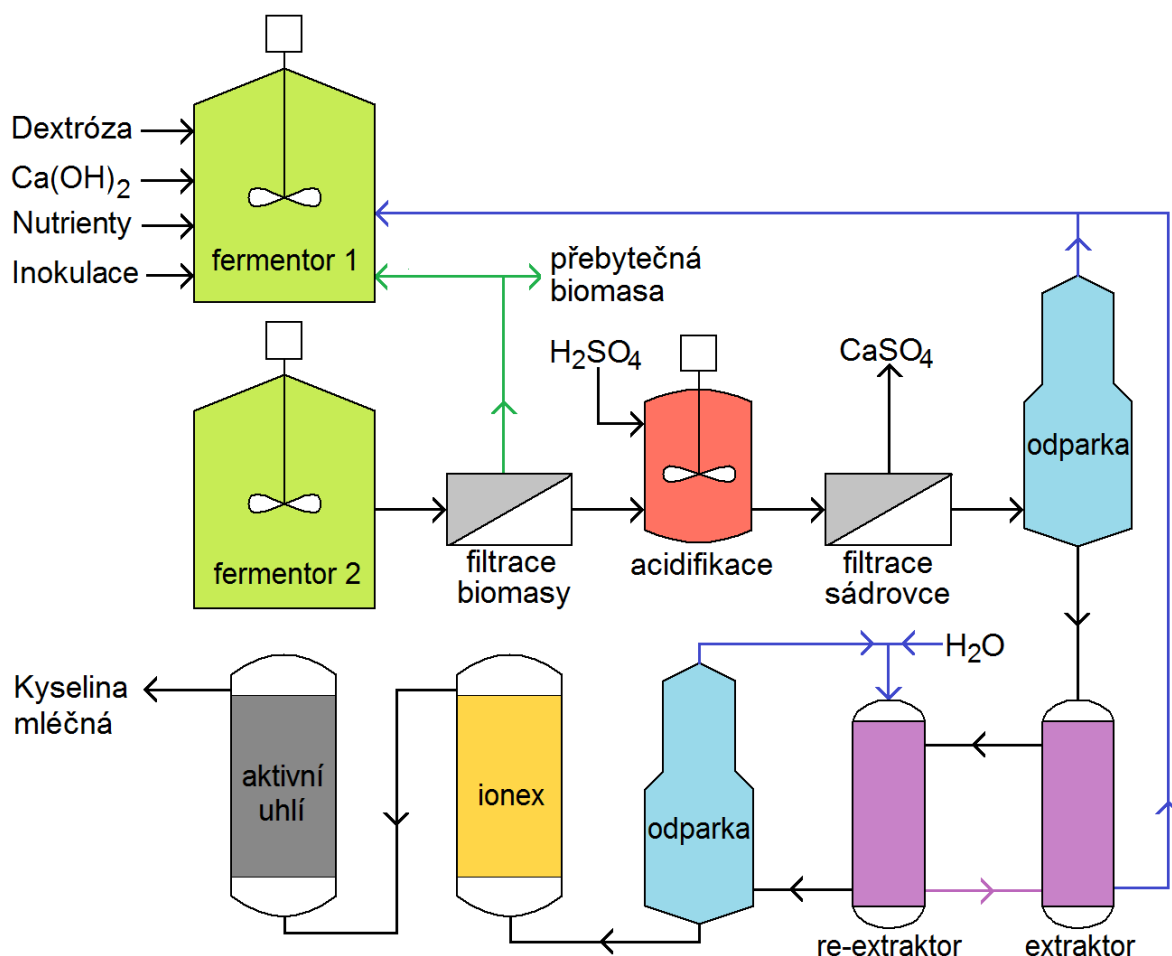
### 2.1.2 Průmyslová výroba kyseliny mléčné

Celý soudobý proces průmyslové výroby a čištění kyseliny mléčné bude demonstrován na technologii instalované ve společnosti NatureWorks v Nebrasce. Jde o největší výrobu kyseliny mléčné a PLA na světě s instalovanou roční kapacitou 160 kt kyseliny mléčné a 150 kt polylaktidů. Tato společnost dříve plně vlastněná nadnárodním koncernem Cargill

je vlastníkem více jak 300 platných patentů na technologii kyseliny mléčné a jejích polymerů. Instalovaná technologie, její energetické a materiálové nároky jsou dobře popsány v rámci několika LCA studií a může proto sloužit jako standard současného poznání v této oblasti. PR politika této společnosti dává rovněž nahlédnout na ekologické a ekonomické aspekty výroby a její plánovaný vývoj [9,10,11].

Vstupní surovinou této výroby je kukuřičné zrno. Kukuřice je po sešrotování enzymaticky hydrolyzována na dextrózu. Roztok dextrózy je spolu s dalšími nutrieny přečerpán do fermentoru. Instalovaný objem fermentorů dosahuje cca 12 000 m<sup>3</sup> a je rozdělený do 5 nádrží. O přípravu inokulačního koncentráту se stará další menší fermentor. Potřebné nutrieny z řad některých vitamínů ze skupiny B, biogenních prvků jako dusíku, síry a fosforu jsou dodávány uměle během plnění fermentoru. Mikroprvky, zejména některé kovy se do procesu dostanou s napájecí vodou, která je získávána z řeky Missouri, na jejímž břehu je výroba umístěna. Bližší informace o fermentačním stupni nebyly uveřejněny, lze však předpokládat běžný průběh, kdy je fermentor inokulován na začátku během plnění substrátem. Inokulační médium je pěstováno odděleně za cílem dosažení vysoké koncentrace živých bakterií, a to ve stejném prostředí jako následující fermentace. Volba stejného prostředí do značné míry omezí tzv. lag-fázi, během které dochází k adaptaci organismu na nové prostředí [12]. Fermentace je rozdělena do několika nádob, přičemž se každá nachází v jiné fázi procesu. Biomasa získaná filtrací fermentační břečky se vrací do fermentoru ve fázi plnění. Tím lze dosáhnout úspory substrátu nutného k růstu nové biomasy, rychlé oživení fermentoru i recirkulaci nutrientů. Nadbytečná část biomasy se zpracovává v krmivářském průmyslu, podobně jako lihovarnické kvasnice. Z důvodu úspor vody je recirkulována také procesní voda ve formě kondenzátů a rafinátů po extrakci. Fermentace probíhá při teplotě cca 40 °C za mírného promíchávání. Volba pH fermentace zcela zásadně ovlivňuje množství tuhých odpadů vznikajících v další fázi rafinace kyseliny mléčné. Z udávaného množství Ca(OH)<sub>2</sub> spotřebovaného na neutralizaci lze dovodit, že vystačí k neutralizaci jen jedné sedminy vyráběné kyseliny, respektive 6/7 přítomné kyseliny je již v nedisociované formě. Z teorie kyselin a zásad lze dovodit, že fermentace probíhá při pH ≈ 3. Zvládnutí fermentace při takto nízkém pH představuje významný vklad do technologie kyseliny mléčné. Filtrací biomasy je získáván roztok laktátu vápenatého ve směsi s volnou kyselinou mléčnou. Obsaženy jsou i další rozpuštěné látky, zejména cukry, další karboxylové kyseliny, aminokyseliny aj. Roztok se okyselí pomocí H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na pH=7. Tím dojde k vytěsnění druhé poloviny kyseliny mléčné z laktátu vápenatého a vzniku sraženiny CaSO<sub>4</sub> – sádrovce. Sádrovec se odfiltruje a vzniklý cca 10 % roztok surové kyseliny mléčné dále zahustí na odparce na koncentraci 50 %. Srážením sádrovce vzniká tuhý odpad z výroby. V roce 2007 bylo uváděné množství vznikajícího sádrovce ještě hmotnostně rovné vznikající kyselině, nyní je to 175g na kilogram kyseliny. Tímto způsobem je kyselina vyráběna od roku 2009. [11] Následující purifikační krok nutný k získání tzv. polymer-grade kyseliny je založen na extrakci kyseliny v nedisociované formě do trialkylaminů (směs C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub> trialkylaminů známá jako Alamine 336). Zpětná reextrakce se provádí stripováním horkou vodou. Následuje zahuštění na cca 90 %. Kyselina se odbarvuje na aktivním uhlí a kolony s iontoměničím zajistí odstranění zbytků rozpuštěných kationtů. Ty se do procesu dostávají s neutralizačním činidlem, napájecí vodou, ale také korozí výrobního zařízení. Jde tedy hlavně o vápník, sodík, železo, chrom a nikl. Takto připravená kyselina potřebné čistoty je přímo v místě využita k přípravě polymerů, která bude popsána později [13,14,15].





**Obrázek 3** Zjednodušené schéma výroby kyseliny mléčné ve společnosti NatureWorks (černě: cesta kyseliny mléčné, zeleně: biomasa, modře: procesní a recirkulovaná voda, fialově: extrakční činidlo) [11][13]

### 2.1.3 Čistota kyseliny mléčné

Přesná definice čistoty kyseliny mléčné pro přípravu polymerů není postulována. Označení „heat stable“ vychází z podmínky, že kyseliny nesmějí po 2h záhřevu na 200 °C v inertní atmosféře vykazovat číslo žlutosti větší než 50 HU (Hazen unit) [16]. I když jde o nepřímý popis chemické čistoty, vystihuje základní požadavek na absenci sacharidů a kationtů kovů. Právě cukry procházející z fermentační technologie se během ohřevu karamelizují a způsobují změnu barvy. Tuto změnu současně katalyzuje přítomnost některých kovů. Přítomnost kovů alkalických zemí způsobuje nežádoucí racemizaci při vyšších teplotách [5]. Označení kvality kyseliny jako „polymer grade“ vychází z podmínky molární ekvivalence – OH a –COOH skupin, která je zcela zásadní pro dosažení vysokých polymeračních stupňů během polykondenzace. Tuto podmínku narušují cukry jako polyhydroxy sloučeniny, ale také jiné kyseliny vznikající v malém množství během fermentace, hlavně kyselina octová. Je zřejmé, že chemicky čistá kyselina mléčná podmínku ekvivalence splňuje. Z pohledu přirozené ekvivalence konců má také opodstatnění průmyslové využití cyklických dimerů kyseliny mléčné jako monomerů k přípravě PLA.

#### 2.1.4 Substráty pro fermentační výrobu kyseliny mléčné

Z ekonomického hlediska existuje jen několik zdrojů organického uhlíku vhodných pro přípravu kyseliny mléčné. Současná biotechnologie je orientována na využití sacharidů ať už jako monosacharidů obsažených v cukrové řepě a cukrové třtině, tak polysacharidů ve formě škrobů. Z používaných, na škrob bohatých plodin má největší význam kukuřičné zrno. V subtropické Asii využívají v biochemických výroбах hlízy manioku jedlého (cassava, batát). Všechny tyto plodiny jsou současně potravinami nebo zabírají osevnou plochu vhodnou pro pěstování potravin. Biochemické výroby proto zahrnují i etickou problematiku získávání vhodných substrátů. Z těchto důvodů jsou intenzivně zkoumány cesty k využití jiných, zpravidla odpadních substrátů. Největší význam má využití celulózy coby polysacharidu. Tu nalezneme ve všech typech dřevního odpadu, slámě ve formě odpadního papíru aj. Potenciálním zdrojem jsou rovněž odpady z papírenské výroby jako hemicelulózy a xylózy [17, 18]. Společnost NatureWorks oznámila úspěšné dokončení poloprovozních zkoušek přímé fermentace metanu na kyselinu mléčnou. Tento proces založený na enzymatické katalýze by mohl v budoucnu znamenat možnost využití takřka jakékoliv biomasy včetně živočišných odpadů v procesu metanogeneze [19]. Realita současných biochemických výrob je taková, že vychází ve většině případů z kukuřičného zrna. Na tomto místě můžeme provést úvahu, jakou plochu by bylo potřeba osázet kukuřicí, aby bylo možno vyprodukovat dostatek PLA k náhradě veškerého polystyrenu, který je svými vlastnostmi i cenou PLA nejbližší. Světová produkce polystyrenu činí 20,6 Mt [20]. Na 1 kg PLA je potřeba 2,67 kg kukuřičného zrna, přičemž průměrný výnos kukuřičného zrna činí  $8 \text{ t} \cdot \text{ha}^{-1}$  [21]. Současně dosahovaná účinnost konverze substrátu na PLA je cca 78 % [11]. Potřebné množství kukuřice by činilo 55 Mt na osázené ploše 6,86 milionů hektarů. Třebaže se toto číslo zdá být obrovské představuje pouze 0,49% z využívané osevné plochy Země [22]. Takováto náhrada je tedy teoreticky možná i bez drastického zásahu do potravinových zdrojů. Současné globálně produkované množství kukuřice činí  $975 \text{ Mt} \cdot \text{rok}^{-1}$ , tedy zhruba osmnáctinásobek. Většina produkce připadá na agrotechnicky vyspělejší země. Problém velkokapacitní produkce LA a PLA tedy není ve své podstatě technický jako ekonomický. Kukuřičné zrno využívané na výrobu plastů má několikanásobně vyšší přidanou hodnotu než v případě potravinářského využití. V evropských podmínkách má perspektivu využití tradičně pěstované cukrové řepy, čemuž napomáhá plánované otevření evropského trhu s řepným cukrem v roce 2017 [23]. Jen v podmínkách České republiky vznikne možnost navýšení ročně produkovaného množství cukru o 150 kt za použití již instalované technologie. Tento cukr „navíc“ bude možné použít pro potřeby biochemických výrob [24].

**Tabulka 2** Porovnání průmyslově využívaných substrátů na výrobu PLA [21][25]

	Kukuřičné zrno	Cukrová řepa	Maniok
Výnos plodiny ( $\text{t} \cdot \text{ha}^{-1}$ )	8,0	70,0	40,0
Obsah škrobu/cukru* (%)	62	17	25
Spotřeba na tunu LA (t)	2,09	7,35	5,06
Produkce LA ( $\text{t} \cdot \text{ha}^{-1}$ )	5,11	9,53	7,90
Produkce PLA ( $\text{t} \cdot \text{ha}^{-1}$ )	3,99	7,44	6,17

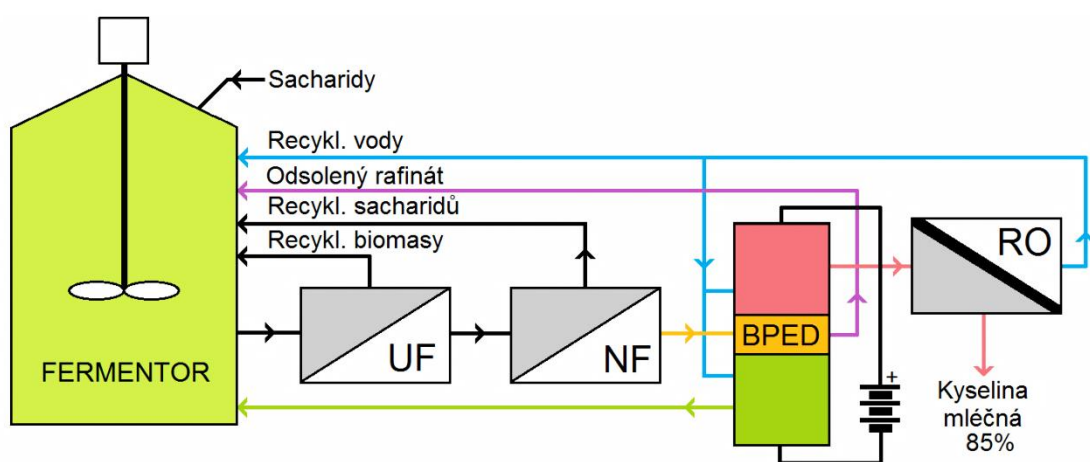
### 2.1.5 Alternativní postupy výroby a purifikace kyseliny mléčné

Průmyslová výroba kyseliny mléčné se datuje od 1880, od té doby doznal výrobní, ale hlavně purifikační stupeň výroby značných změn. Do doby, než začala být kyselina mléčná využívána k výrobě polymerů, byla rafinace založena často i na několikastupňovém odbarvování aktivním uhlím, popř. rekrytalizaci izolovaného laktátu vápenatého [26]. K výrobě vysoce čisté kyseliny existuje hned několik alternativních postupů. Vůbec nejčastěji se v literárních pramenech setkáme s dnes již zřídka používanou metodou esterifikace surové kyseliny methanolem nebo ethanolem s následnou destilací těkavého esteru a jeho opětovnou hydrolýzou na alkohol a volnou kyselinu [5]. Metoda prosté esterifikace naráží na souběžnou samovolnou kondenzaci kyseliny na netěkavé oligomery. Dochází tak ke snížení výtěžnosti a vzniku destilačních reziduí. V současnosti se esterifikační postupy získávání kyseliny vracejí díky zvýšenému zájmu o alkylestery kyseliny mléčné jako ekologických rozpouštědel s mimořádnými rozpouštěcími vlastnostmi.

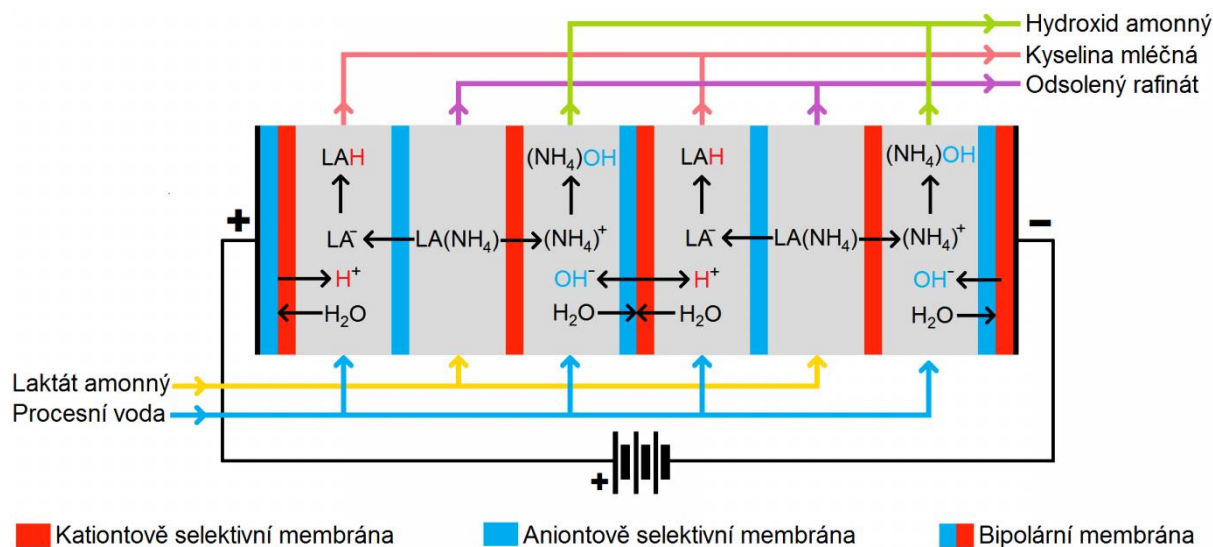
Jiný výrobní postup bude uplatněn v nově budovaném závodu na výrobu PLA v německém Gubenu (Uhde Inventa Fisher). Vstupní surovinou bude řepný cukr. Odlišností je využití amoniaku k neutralizaci vznikající kyseliny. Kyselina se získává acidifikací roztoku laktátu amonného pomocí  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Směsný roztok LA a  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  je kontinuálně rozdělován chromatograficky. Jde o zcela zásadní průlom ve využití chromatografie v průmyslové separaci kyseliny mléčné v objemu produktu cca 80 kt.rok<sup>-1</sup>. Ke kontinuálnímu dělení je využívána SMB chromatografie (Simulated Moving Bed) [27]. Kyselina je rozdělována na několika cyklicky zapojených kolonách. Složení stacionární fáze není známé, ale je pravděpodobné, že půjde o neutrální nebo slabě bazické styrenové adsorbenty. K těm má nedisociovaná kyselina mléčná, na rozdíl od anorganických solí, dobrou afinitu. Elučním činidlem by v tomto případě byla voda. Z chromatografického stupně odchází rozdělené roztoky kyseliny mléčné a  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Kyselina je dále bělena, zbavena kationtů a zahuštěna. Síranový roztok je krystalizován a využit ve směsi s močovinou jako hnojivo. Vzniklý vedlejší produkt je z hlediska komerčního využití uplatnitelnější než sádrovec a zlepšuje ekonomickou bilanci procesu [28]. Tomuto řešení lze vytknout přetrvávající krok neutralizace amoniakem následovaný acidifikací kyselinou sírovou.

Koncepčně zcela odlišná a bezodpadová je technologie založená na membránových procesech. Důraz na intenzifikaci fermentační výroby vedl k návrhu systému s kontinuální izolací vznikajícího laktátu z fermentační břečky. Vznikající laktát působí na bakterie inhibičně a celková průměrná rychlost vzniku nepřesahuje 2-4 g.h<sup>-1</sup>.dm<sup>-3</sup>. Snížením koncentrace laktátu na polovinu lze dosáhnout až o řád vyšších produktivit [8]. K izolaci rozpuštěného laktátu je využita membránová ultrafiltrace. Póry v membráně umožňují prostup pouze rozpuštěným látkám. Veškerá buněčná masa je recirkulována zpět do fermentoru. Ve fermentoru je proto trvale vyšší koncentrace adaptované biomasy v porovnání s šaržovitou výrobou. Získaný filtrát se dále filtruje na nanofiltracním modulu s póry dovolující průchod jen látek s molekulovou hmotností menší než 150 g.mol<sup>-1</sup>. Retentát obsahuje veškeré sacharidy, aminokyseliny, rozpuštěné polymery aj. Filtrátem je takřka zcela čistý roztok laktátu (zpravidla amonného, nebo sodného). Aby odpadla nutnost vytěšňování kyseliny z její soli jako u dříve popsanych postupů, je zařazen další membránový modul. K dělení soli na kyselinu a zásadu je využito tzv. bipolární iontovýmenné elektrodialýzy [13,26]. K regeneraci kyseliny a zásady z její soli dochází rekombinací s hydroxylovými

a oxoniovými ionty. Ty vznikají z procesní vody působením elektrického proudu na rozhraní v bipolární membráně. Migraci iontů ve směru proudu zabraňují kationtové a aniontové selektivní membrány. Výsledkem je zpětné rozdělení soli na kyselinu mléčnou a příslušný hydroxid. Vznikající zásada je využita opět k neutralizaci fermentačního média a v procesu se prakticky nespotřebovává. Získaná kyselina je zahuštěna reverzní osmózou. Ta oddělí z roztoku vodu, která je využita na chod elektrodialýzního modulu, přebytek je vrácen do fermentoru. Recirkulací všech médií a biomasy krom produktu je dosahováno také značné úspory nutrientů zejména zdroje dusíku a fosforu. Celý membránový proces je „studený“. Spotřeba elektrické energie k rozdělení 1 kg laktátu amonného činí 0,55-0,7 kWh [29]. Liší se dle kationtu, z tohoto důvodu má opodstatnění využití neutralizace amoniakem, který vykazuje nejnižší spotřebu elektrické energie [30]. Celou výrobní technologii a funkci membránové bipolární elektrodialýzy ilustrují následující obrázky.



**Obrázek 4** Technologické schéma kontinuálního membránového výroby LA [13]  
(UF: ultrafiltrace, NF: nanofiltrace, BPED: bipolární elektrodialýza, RO: reverzní osmóza)



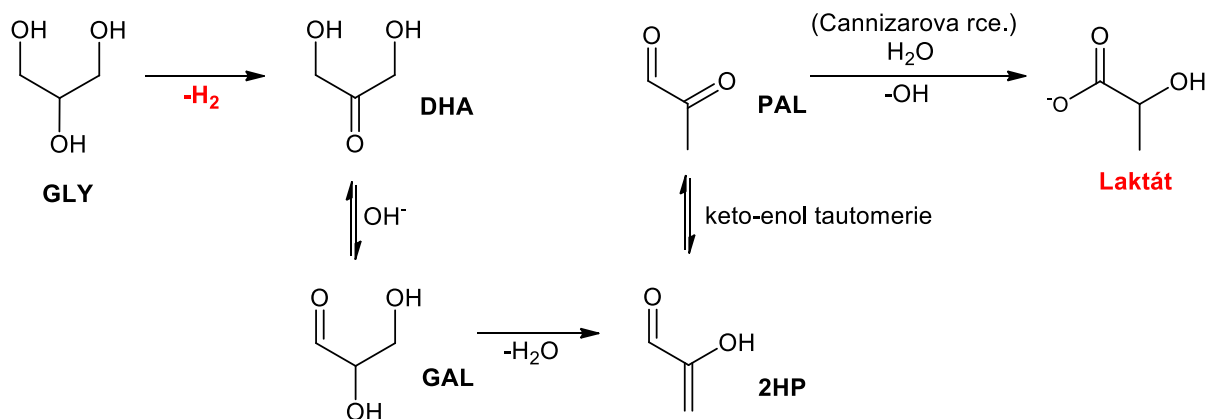
**Obrázek 5** Princip funkce bipolární elektrodialýzy (PBED) (upraveno podle [29])

Poslední představenou metodou přípravy kyseliny mléčné bude tzv. hydrotermální konverze glycerolu. I když se jedná o chemickou konverzi a kyselina v tomto případě nevzniká fermentací, je vstupní surovinou obnovitelný zdroj organického uhlíku – glycerol. Ten je považován za jeden z klíčových prekurzorů pro budoucí chemické syntézy založené na neropné bázi. Velký pokrok v katalýze hydrotermální konverze v uplynulých 10 letech učinil tuto metodu konkurenceschopnou co do produktivity a čistoty produktu. Zcela zásadní odlišností takto produkované kyseliny mléčné je, že vzniká jako racemická směs obou izomerů. I když byl racemát považován z hlediska využití v polymerní chemii jako málo hodnotný, i zde se vývojem katalytických procesů dosáhlo opaku. Zhodnocení racemické směsi rovněž napomáhá počínající využití meso-laktidů pro syntézu syndiotaktického PLA [31]. Glycerol vzniká jako vedlejší produkt během transesterifikace rostlinných olejů na jejich methylestery známé jako FAME nebo MEŘO – methylestery řepkových olejů, tedy biosložky motorových paliv. Glycerolu se v tomto procesu generuje cca 10-11% z vyrobeného množství MEŘO [32]. Ačkoliv je tento glycerol v mnohých publikacích označován jako odpad z této výroby, ve skutečnosti jde o hodnotnou surovinu, která již našla v současnosti využití. Cena čistého glycerolu je cca poloviční ve srovnání s kyselinou mléčnou, jeho konverze má proto i ekonomické opodstatnění.

První zmínka o možnosti konverze glycerolu na kyselinu mléčnou zveřejnil Kishida se spolupracovníky v roce 2005. V první publikaci se uvádějí tyto reakční podmínky: reakční médium – vodný roztok glycerolu o koncentraci  $0,33 \text{ mol.dm}^{-3}$  obsahující 1,1 molární přebytek NaOH vůči glycerolu, reakční teplota  $290^\circ\text{C}$  (autogenní tlak  $7,5 \text{ MPa}$ ); reakční čas 90 minut. Konverze dosahuje 100 % s 90% selektivitou na kyselinu mléčnou [33]. Je zřejmé, že při takto nízkých koncentracích nemůže být metoda ekonomicky únosná. Postupný vývoj metody vedl ke zvyšování koncentrace glycerolu až po 100% zastoupení, a hlavně ke snižování reakční teploty vhodnou katalýzou. Vysoká teplota blízká  $300^\circ\text{C}$  nutná k nekatalyzované hydrotermální konverzi má hned několik negativních dopadů. Proces musí probíhat za velmi vysokého tlaku, z čehož plynou velké investiční náklady i nebezpečí závažných havárií. Voda obsahující vysoké koncentrace hydroxidů (vždy mírný molární přebytek ke glycerolu) způsobuje při této teplotě neúnosně rychlou korozi prakticky všech známých materiálů. Vysoká teplota rovněž vede i k vedlejším termo-degradačním reakcím, které snižují výtěžek a současně rozšiřují spektrum vznikajících látek, včetně značně problematických jako karcinogenní akrolein. Hlavními vedlejšími produkty při těchto drastických podmínkách jsou kyselina mravenčí, akrylová, glyceraldehyd a uhličitany. Zcela ojedinělým jevem v roztokové organické chemii je vznik ekvimolárního množství vodíku. Odštěpením molekuly vodíku celý sled probíhajících reakcí začíná, současně tento krok představuje hlavní energetickou bariéru. Vhodnou katalýzou tohoto děje lze dosáhnout podstatného snížení nutných reakčních teplot. Publikované katalyzátory vycházejí ze znalostí katalýzy ve vodíkové chemii a jsou nejčastěji založeny na platinových kovech [34,35].

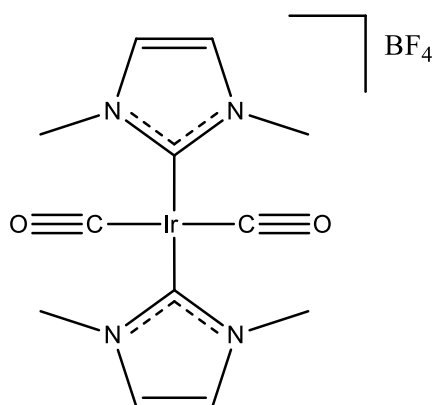
Osobní zkušenost s experimentálním ověřením prvotně publikovaných prací vedla k následujícím poznatkům. Experimenty byly provedeny s využitím cca 10 x vyšších koncentrací glycerolu v reakčním médiu. Roztoky o koncentraci  $270 \text{ g.dm}^{-3}$  glycerolu ( $3 \text{ mol.dm}^{-3}$ ) za výše uvedených podmínek vedly k 100% konverzi glycerolu a 82% výtěžku kyseliny mléčné. Při reakci se uvolnilo 62 % vodíku z teoretického množství. Současně se prokázaly velké problémy s korozí zařízení. Během 90 minut docházelo k úplnému rozpuštění skleněné vložky vysokotlakého reaktoru, rozpouštění nerezových částí (ocel 1.4404) vystavených médiu s tempem  $42 \text{ }^\circ\text{C}$ . Rovněž korundové a PTFE vložky reaktoru podléhají rychlým změnám. Slinutý korund se postupně rozpouští a PTFE křehne

a praská, patrně vlivem defluorace polymeru v silně alkalickém prostředí ( $140 \text{ g NaOH} \cdot \text{dm}^{-3}$ ). Pro tyto problémy a zjevnou nevhodnost takto vedeného procesu pro průmyslové využití bylo od další experimentální práce upuštěno. Mechanismus reakce vedoucí ke konverzi glycerolu na kyselinu mléčnou v alkalickém prostředí ilustruje následující schéma.



**Obrázek 6** Reakční schéma hydrotermální bazické konverze glycerolu na laktát  
 GLY: glycerol, DHA: dihydroxyaceton, GAL: glyceraldehyd, 2HP: 2-hydroxypropenal,  
 PAL: pyruvaldehyd (upraveno dle [33])

Reakce probíhá v několika krocích, přičemž z každého intermediátu mohou vznikat při výše uvedených podmínkách další degradační produkty. Výsledkem je směs, ve které dominuje laktát, ale v malém množství je obsažena celá řada různých sloučenin s 1-3 uhlíky [36]. Z celé řady prací zaměřených na katalýzu hydrotermální konverze nebo dehydrogenace glycerolu vyniká nová publikace S. Sharninghausena a kol., zaměřená na přípravu a optimalizaci katalytické aktivity komplexů iridia a 1,3-dimethylimidazol-2-ylidenem. Komplexy katalyzují pouze první krok reakce, další průběh je identický s obrázkem 6. Nejvyšší katalytickou aktivitu vykazuje následující komplex:



**Obrázek 7** Katalyzátor dehydrogenace glycerolu na dihydroxyaceton [37]

Uvedený komplex je rozpustný v glycerolu, jde tedy o homogenní katalýzu. O velké aktivitě vypovídají i množství použitého katalyzátoru. Vybrané výsledky pro reakční teplotu 115 °C a obsah KOH v molárním poměru ke glycerolu 1:1,1 uvádí následující tabulka:

**Tabulka 3** Výsledek katalytické konverze glycerolu na kyselinu mléčnou [37]

Koncentrace (mol%)	Složení GLY/voda	Čas (h)	Konverze (%)	LA (%)	EG (%)	KM (%)	PD (%)
0,036	čistý	24	90	97,0	2,4	0,1	0,6
0,036	15/1	24	94	96,6	2,0	0,0	1,4
0,002	čistý	40	50	97,9	2,0	0,1	<0,1
0,002	čistý	69	65	95,1	2,4	0,1	<0,1

(LA: kyselina mléčná, EG: ethylenglykol, KM: kyselina mravenčí, PD: 1,2-propandiol)

Teplota reakce a práce s čistým nebo jen velmi málo zředěným glycerolem umožňuje vedení reakce v beztlakém reaktoru. Homogenní charakter katalýzy otevírá možnost přípravy kyseliny mléčné v takřka neomezených reakčních objemech. Proto delší reakční časy v řádu desítek hodin nepředstavují závažnější problém. Jednoznačné a značně zjednodušené složení reakčních produktů umožňuje snadnou separaci čisté kyseliny. Ta vzniká rovněž ve formě laktátu a je ji třeba ze soli získat vhodnou metodou. Zde se nabízí využití výše popsané membránové elektrodialýzy. Jelikož se jedná o jedinou dominantní kyselinu v reakční směsi, lze ji elektromigrační metodou snadno oddělit od vznikajících diolů. Pro druhý řádek v tabulce lze vypočítat produktivitu konverze na  $47,7 \text{ g.h}^{-1}\text{dm}^{-3}$ , je tedy cca 20x vyšší než u fermentační výroby. Glycerol vzniká v procesu výroby bionafty, proto přidružení jednotky jeho konverze na kyselinu mléčnou dobře zapadá do koncepce budování velkých bio-rafinerií s komplexním řešením využití biomasy na čisté chemické produkty. Vznikající vodík ještě dále zlepšuje energetickou bilanci procesu. Pro zajímavost z jednoho kg glycerolu lze touto metodou vyrobit 13 mol  $\text{H}_2$ , jehož spálením získáme energii 3,8 MJ. Ohřev jednoho kilogramu glycerolu z 20 °C na reakční teplotu 115 °C přitom spotřebuje pouze 0,28 MJ. Samotná konverze tedy může být energeticky zcela soběstačná. Je třeba uvést, že není technicky možné ani vhodné využít tuto metodu jako hlavní zdroj kyseliny mléčné pro průmysl PLA. Výnos glycerolu, resp. kyseliny mléčné vztažený na plochu osázenou ozimou řepkou činí cca  $140 \text{ kg.ha}^{-1}$ , tedy 66x méně v porovnání s fermentační metodou zpracovávající cukrovou řepu [39].

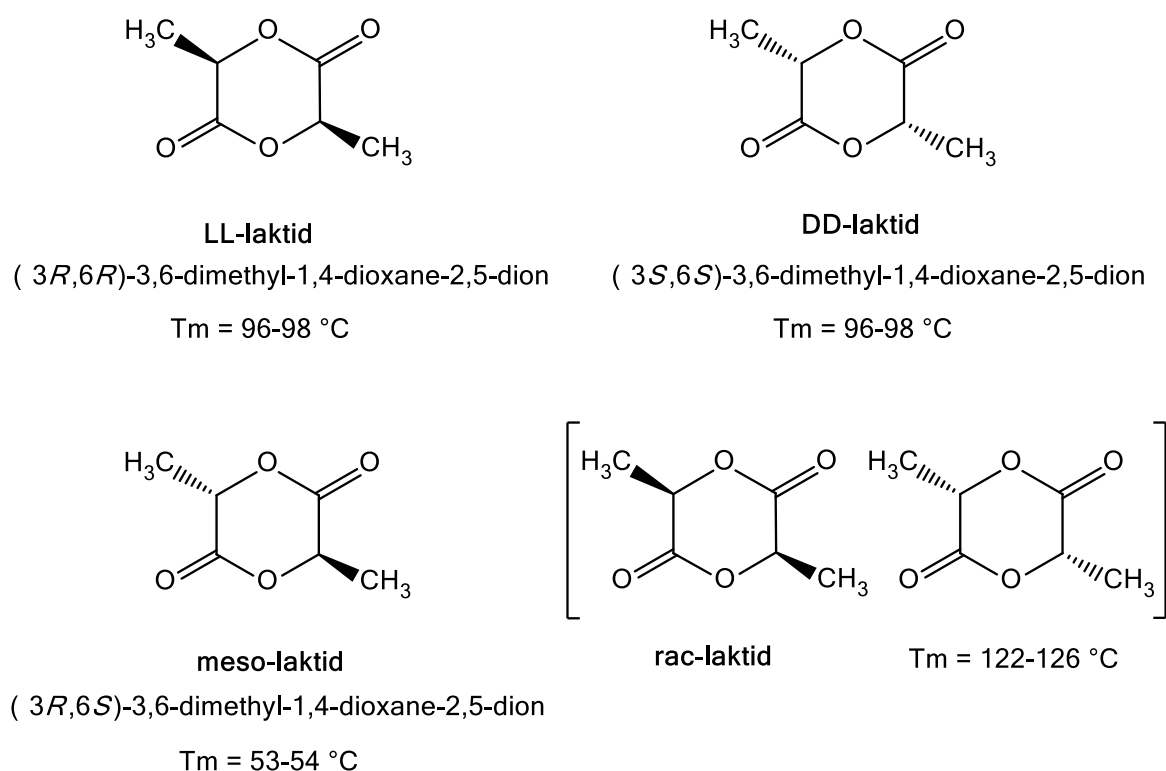
Na závěr této kapitoly uvedu výčet dalších perspektivních metod purifikace kyseliny mléčné. V popředí zájmu jsou hlavně inovativní řešení přечиšťování destilací. Omezení polymerace kyseliny během destilace lze eliminovat využitím molekulární destilace vysokým vakuem a její modifikacemi známé jako „shot pad distillation“ a „centrifugal force distillation“ [39,40]. Využití kontinuální esterifikace kyseliny s přечиštěním esteru destilací v jednom kroku umožňuje tzv. reaktivní destilace [41,42]. Kyselinu mléčnou lze také získat jako bezvodou ve velmi vysoké čistotě její pomalou krystalizací z přesycených roztoků, tj. s koncentrací vyšší 83%. [43].

## 2.2 Výroba laktidů a polylaktidů

Přímou polykondenzací kyseliny mléčné v tavenině nelze snadno dosáhnout potřebného polymeračního stupně. Dlouhé reakční časy zapříčiňují částečnou termodegradaci a z ní plynoucí velkou polydisperzitu i žloutnutí polymeru. Přímé polykondenzaci do vysokých polymeračních stupňů brání obtížné odvádění vody z viskózní taveniny. Z těchto důvodů je takřka bez výjimek průmyslová výroba PLA založena na řetězové polymeraci cyklických dimerů kyseliny mléčné – laktidů. Teoretickými základy i průmyslové výrobě laktidů a jejich polymerů bude věnována následující kapitola.

### 2.2.1 Cyklické dimery kyseliny mléčné – laktidy

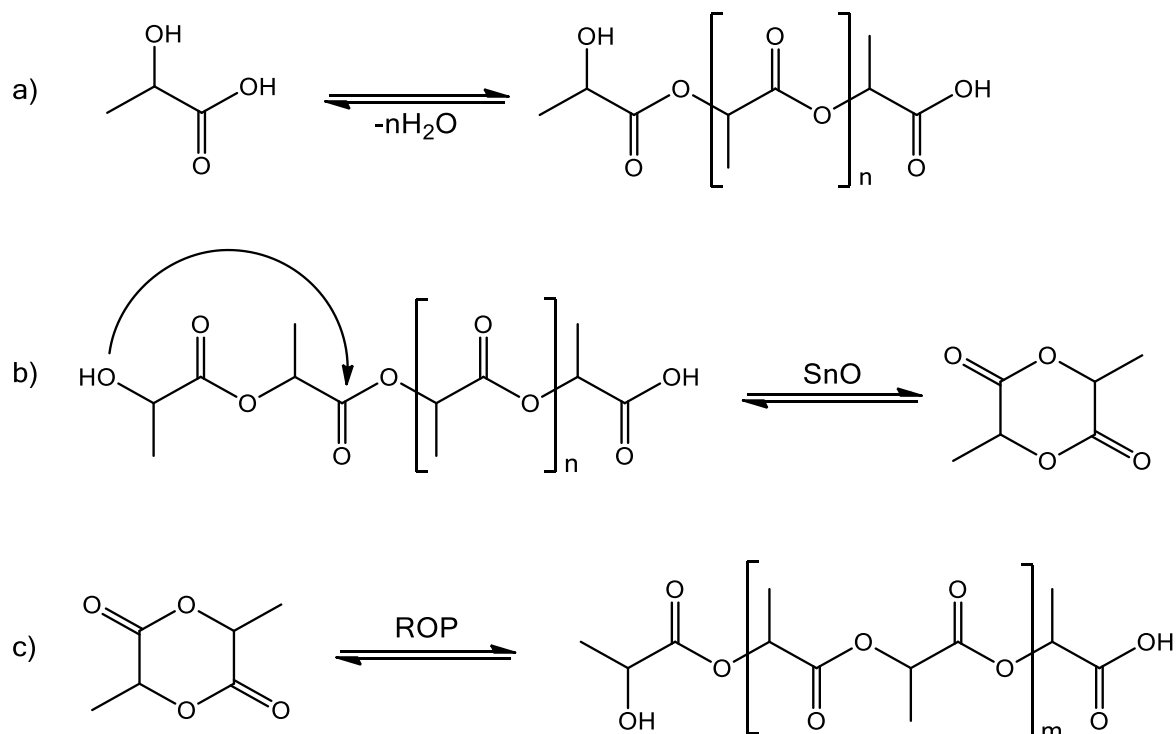
Laktidy jako cyklické diestery kyseliny mléčné představují nejjednodušší stabilní strukturu tvořenou čistě kyselinou mléčnou. Lze je vnímat jako „bezvodý“ prekurzor této kyseliny. Obdobně jako u kyseliny mléčné lze i u laktidů rozlišit dva optické izomery LL a DD laktid, tedy takové, kde jsou obě molekuly kyseliny v konfiguraci L nebo D. Molekula laktidu tvořená oběma enantiomery kyseliny je nazývána meso-laktid. Ten se od obou předešlých výrazně liší svými fyzikálně-chemickými i termodynamickými vlastnostmi. Lze rozlišovat také tzv. racemický laktid. Byť jde o pouhou směs opticky aktivního LL a DD laktidu, vykazuje výrazně jinou teplotu tání. Je využíván k přípravě zcela amorfních i heterotaktických a blokových polylaktidů v závislosti na typu použitého katalyzátoru.



**Obrázek 8** Optické izomery laktidů, jejich systematický název a teplota tání [44]

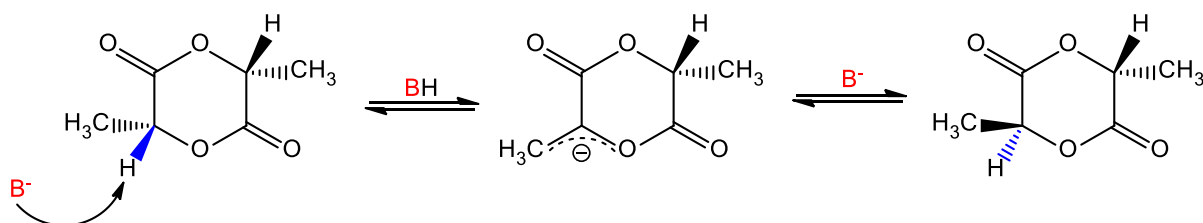


Syntéza laktidů využívá přirozenou rovnováhu mezi lineární polykondenzací a cyklizací polyesterů. Na tuto rovnováhu a tudíž množství laktidu obsaženého v polykyselině mléčné mají vliv vnější podmínky, zejména teplota a koncentrace konců nebo monomeru. Při vyšších teplotách je preferována cyklizace polyesteru. Vznik laktidu je unimolekulární reakcí probíhající na konci řetězce, proto v případě nízké koncentrace monomeru rychlost lineární polykondenzace klesá, zatímco rychlost cyklizace zůstává přibližně stejná a stává se při vysokých konverzích dominantní [45]. Rovněž z těchto důvodů nelze přímou polykondenzací v tavenině připravit polykyselinu mléčnou vysoké molekulové hmotnosti. Navozením vhodných podmínek lze dosáhnout úplného zvratu, kdy dochází k depolymeraci lineárních řetězců spojenou s uzavřením kruhu – cyklizací. Vznik dimeru s šesti atomy v cyklu je preferován pro nejvyšší termodynamickou stabilitu plynoucí z velikosti vazebných úhlů, které jsou blízké valenčním úhlům atomů uhlíku a kyslíku. Vznik vícečetných cyklů probíhá jen v nepatrném rozsahu, a to pro nevhodné vazebné úhly a klesající pravděpodobnost styku konců. Intramolekulární cyklizace často zvaná „back-biting“ je nukleofilní substitucí na karbonylovém uhlíku. Probíhá od hydroxylového konce polykyseliny mléčné, který musí být nesubstituován a dostatečně mobilní. Výroba laktidu z kyseliny mléčné probíhá ve dvou krocích. Z kyseliny je polykondenzací připraven oligomer polymeračního stupně 10-30. Následně je změnou podmínek vyvolána zpětná depolymerace. Laktid je z reakční směsi kontinuálně odstraňován destilací, čímž je rovnováha posouvána ve směru vzniku laktidu až do vyčerpání oligomeru [46]. Malá délka oligomeru zajišťuje vyšší mobilitu řetězců a zároveň velký počet konců, na kterých může cyklizace probíhat. Vzniklý laktid je následně podroben polymeraci na vysokomolekulární PLA. Tři hlavní děje vedoucí k výrobě polylaktidu z kyseliny mléčné ilustruje následující obrázek:



**Obrázek 9** a: oligomerace kyseliny mléčné, b: back-biting oligomeru za vzniku laktidu, c: polymerace laktidu s otevřením kruhu na vysokomolekulární polylaktid

Proces depolymerace má několik úskalí, které snižují celkový výtěžek konverze kyseliny mléčné na laktid. Depolymerace je vyvolána zvýšením teploty v rozsahu 200-250 °C. Při nižších teplotách probíhá jen v malém rozsahu. Takto vysoké teploty vyvolávají racemizaci kyseliny i laktidu. V produktu depolymerace je vždy obsaženo jisté množství meso-laktidu, který je nutné oddělit (obvykle více jak 3-5 %). Jeho spolupolymerací s LL nebo DD-laktidem dochází k výraznému snížení krystalinity polymeru. Výraznější racemizaci vyvolává přítomnost alkalických kovů i vody [5,47]. Depolymerace je podporována katalyzátorem zpravidla na bázi dvojmocného cínu. V praxi je využíván elementární cín, SnO, SnCl<sub>2</sub> a oktoát cínatý. Laktid je ze směsi destilován při tlaku cca 0,5-3 kPa. Při těchto tlacích se do destilátu vždy uvolní i kratší těkavější oligomery a voda vznikající pokračující kondenzační koncových skupin oligomerů. Vzniklý destilát – surový laktid proto musí být dále podroben purifikaci. Nároky na jeho čistotu vhodnou pro polymeraci jsou velmi vysoké, kritický je zejména obsah lineárních (kyselých) oligomerů, volné kyseliny a vody způsobující hydrolýzu laktidu. K přečišťování laktidu jak do chemické tak optické čistoty bylo navrženo několik metod. V laboratorních podmínkách je laktid nejčastěji čištěn rekrystalizací z rozpouštědel nebo sublimací. Průmyslově se laktid přečišťuje rekrystalizací z taveniny, zonálním tavením, ale hlavně destilačními postupy. Jak rekrystalizace, tak destilace vede k odstranění meso-laktidu. Ten má horší tendenci ke krystalizaci na rozdíl od opticky čistých laktidů, krystalizuje v jiné soustavě, proto nedochází k jeho kokrystalizaci. Rozdílná teplota varu lze využít při dělení na rektifikačních kolonách. Meso-laktid lze rovněž ze směsi odstranit hydrolýzou, která u meso-laktidu probíhá cca 100x vyšší rychlostí. Využívá se nerozpustnosti laktidů ve vodě [48]. Rozpustnost je mylně zaměňována za hydrolýzu na rozpustný lineární dimer a kyselinu mléčnou. Další ztráty v procesu výroby laktidu vznikají při samotné depolymeraci. Malá část prepolymeru depolymeraci z různých důvodů nepodléhá, jde pravděpodobně o molekuly se substituovaným, popřípadě chybějícím hydroxylovým koncem. V depolymeračním zbytku je postupně zakoncentrováván katalyzátor, což vede při teplotách depolymerace k výraznější degradaci. Toto destilační reziduum je jedním z odpadů z výroby PLA. Celková výtěžnost přípravy laktidu nepřesahuje 90 %. Příprava meso-laktidu je v principu identická, pouze je oligomer připravován z racemické směsi kyselin. Touto změnou dochází k navýšení výtěžku meso-laktidu na cca 40 %, který je dále izolován destilací. Teoreticky by z racemické směsi mělo vznikat 50 % meso-laktidu, 25% LL-laktidu a 25%-DD laktidu. Nižší výtěžek je způsoben nižší termodynamickou stabilitou meso-laktidu a paradoxně jeho deracemizací na opticky čisté laktidy. Oddělení LL a DD-laktidu není pro shodné fyzikálně-chemické vlastnosti možné.



**Obrázek 10** Mechanismus racemizace laktidu působením bazické skupiny (chloridový, karboxylový anion, oxid apod.) [49]

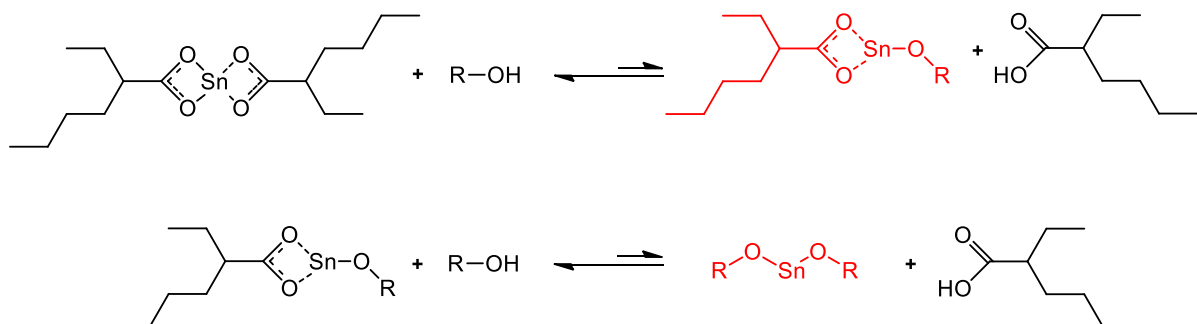
### 2.2.2 Polymerace laktidů

Veškeré navržené metody polymerace s otevřením kruhu laktonů lze aplikovat také na dilakton – laktid. Syntéza polylaktidů v průmyslovém měřítku je co do využitelné škály mechanismů polymerace mnohem chudší. Tato omezení plynou z nutnosti přípravy PLA v tavenině bez rozpouštědel a bez možnosti následné izolace použitého katalyzátoru. Polymerace v tavenině do vysokých konverzí také vyžaduje teploty překračující 200 °C. Požadavek na velmi vysokou molekulovou hmotnost produktu zpravidla přesahující  $1 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , kvantitativní převedení monomeru na polymer a krátké reakční doby nepřesahující několik hodin omezují známé metody polymerace na využití koordinačně-inserčního mechanismu za využití katalyzátorů na bázi přechodných prvků. V současnosti je pro průmyslovou přípravu PLA vyžíván prakticky jen jeden katalyzátor, a to 2-ethylhexanoát cínatý. S touto sloučeninou se můžeme setkat prakticky v celé oblasti chemie polyesterů a polyuretanů ať už jde o jejich polymeraci, esterifikaci, transesterifikaci, ale i chemickou depolymeraci. Využití tohoto katalyzátoru plyne z jeho velmi vysokého potenciálu ke koordinační aktivaci nukleofilního ataku na karbonylovém uhlíku. Obecnému rozšíření tzv. oktoátu cínatého ( $\text{Sn}(\text{Ok})_2$ ) napomáhá nízká cena i toxicita. Jde o látku považovanou za bezpečnou dle FDA [50]. Paradoxně obavy z možné toxicity jsou hlavní motivací k výzkumu jiných katalytických systémů pro ROP laktidů. Snaha o náhradu katalyzátorů na bázi cínu a organokovových sloučenin vůbec plyne z využití polylaktidů i jiných laktonů pro přípravu medicínálních polymerů. V této oblasti se s polylaktidy setkáváme ve funkci resorbovatelných materiálů jako dočasných ortopedických prvků. Velká pozornost je věnována přípravě speciálních funkčních polymerů a kopolymerů PLA pro řízenou distribuci a administraci léčiv. V tomto aplikačním odvětví, kde z principu dochází k úplné degradaci polymeru v těle, mají tyto snahy značný význam, avšak v případě průmyslové výroby PLA např. pro obalovou techniku není obava z možné toxicity na místě. Použité koncentrace katalyzátorů jsou velmi nízké pro nutnost dosahování značných molekulových hmotností polymeru. Migrace do prostředí během užité doby produktu prakticky znemožňuje kovalentní vazba katalyzátoru na polymer, jak bude ukázáno níže. Možná akumulace a vyloučení cínu např. v tělese skládky odpadu je sice možná, avšak množství cínu uvolňovaného touto cestou z jiných zdrojů, hlavně elektroniky, je nesouměřitelně vyšší. I přesto se v poslední době objevují nové katalyzátory pro průmyslové využití. Nejvyšší aplikační potenciál má isopropoxid hlinitý [51]. Možnému uvolňování hliníku při konečné bio-utilizaci polymeru již nelze nic vytknout pro značné přirozené zastoupení hliníku v horninách a půdě.

### 2.2.3 Koordinačně-inserční mechanismus polymerace laktidu

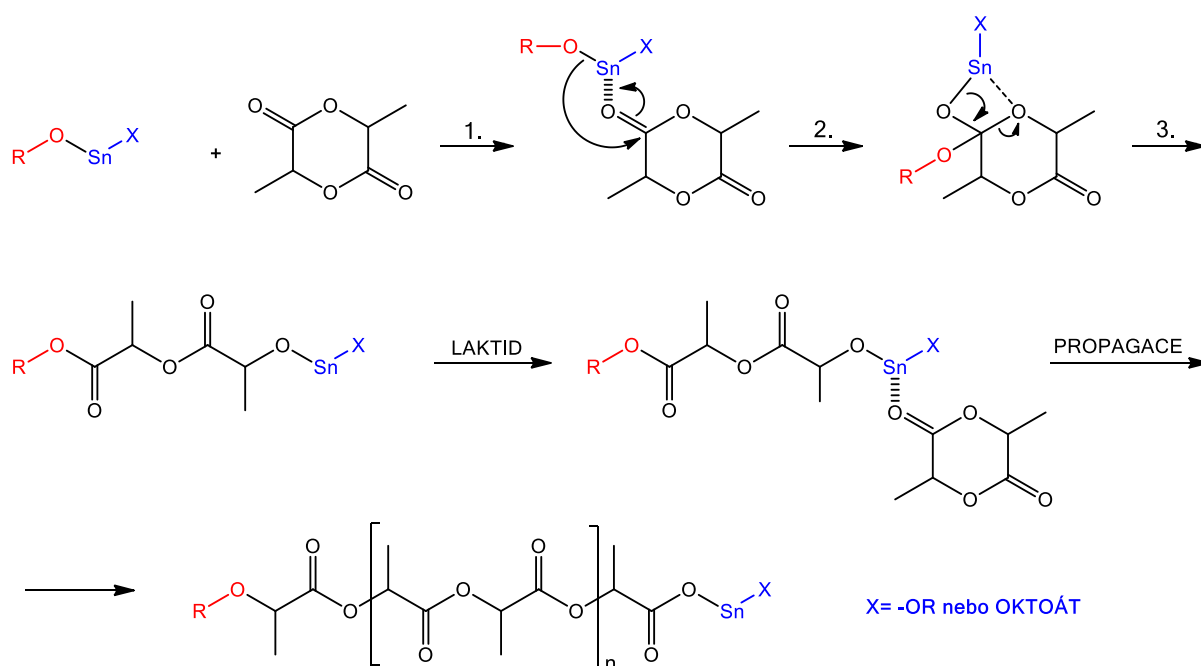
Sloučeniny kovů, jejichž elektronová struktura umožňuje tvorbu komplexů s vhodně tvarovaným popř. stericky přístupným okolím lze využít ke katalýze nukleofilní substituce, kterou je ve svém principu i polymerace s otevřením kruhu laktidů. Samotný katalyzátor jako např. 2-ethylhexanoát cínatý není současně iniciátorem polymerace. Ten vzniká až koordinací s vhodným koiniciátorem, zpravidla alkoholem za vzniku alkoxidu cínatého. Tento alkoxid může vznikat ve dvou různých formách, jako mono nebo bis alkoxid cínatý. Obě struktury jsou v rovnováze s  $\text{Sn}(\text{Ok})_2$ , přičemž zastoupení jednotlivých forem je závislé na celé řadě faktorů jako molárním poměru alkoholu a oktoátu, teplotě, celkové koncentraci iniciátoru a pod. Tato variabilita závislá na podmínkách přípravy polymeru dává

této polymeraci jistou nejednoznačnost výsledku a kinetiky celého procesu [52]. Vznik iniciátoru/ katalyzátoru ukazuje následující schéma:



**Obrázek 11** Schéma vzniku katalyzátoru/iniciátoru ROP polymerace, možné aktivní struktury červeně [53]

Katalyticky aktivních molekul ve formě alkoxidů je jen malá část z celkového množství  $\text{Sn}^{2+}$  v systému. Druhá disubstituovaná struktura je méně pravděpodobná, a proto i méně zastoupená. V praxi používanými alkoholy jsou málo těkavé alkyl-alkoholy jako 1-dekanol, ve kterém je  $\text{Sn}(\text{Ok})_2$  dobře rozpustný. Koncentrace oktoátu vůči monomeru závisí na požadované molekulové hmotnosti polymeru. Pro dosažení velmi vysoké molekulové hmotnosti je v řádu 0,01-0,001 mol%. Obsah alkoholu je ekvimolární, popřípadě vyšší a spolu s dalšími hydroxy sloučeninami v systému přímo ovlivňuje rovnovážnou molekulovou hmotnost polymeru. Na poměru oktoát/alkohol rovněž závisí rychlost polymerace. Existují dva extrémy, a sice že je veškerý alkohol ve formě alkoxidu a další přídavek  $\text{Sn}(\text{Ok})_2$  rychlost nezvyšuje nebo naopak, že je veškerý  $\text{Sn}(\text{Ok})_2$  ve formě alkoxidu a další přídavek alkoholu rychlost nezvyšuje. Současně uvolněná kyselina 2-ethylhexanová deaktivuje živé rostoucí konce díky vratné reakci zpět na  $\text{Sn}(\text{Ok})_2$ . Pokud je v systému přebytek alkoholu, může takto uvolněný oktoát znovu vytvořit alkoxid a tím další aktivní centrum. Důležitým poznatkem je, že „mrtvý konec“ rostoucího polymeru je terminován alkylem alkoholu použitého k iniciaci a „živý konec“ alkoxidem cínu. Pokud se iniciace účastní bis-(alkoxid) cínatý, může molekula narůstat i symetricky. Dokazují to hmotnostní spektra PLA polymerů, ze kterých je patrné, že některé řetězce obsahují atom cínu inkorporovaný do polymeru [53,54]. Každý aktivní atom cínu je kovalentně vázán na polymer. Vazba alkylu tvořící alkoxid na jednom z konců je jednou z hlavních metod přípravy blokových kopolymerů a různě funkcionalizovaných bloků PLA. K iniciaci je použita místo jednoduchého alkoholu hydroxy sloučenina či jiný polymer (makro iniciátor), který má být s PLA vázán. Přítomnost alkoxidu cínatého na živém konci má za následek i usnadnění intramolekulární cyklizace zpět na laktid. Tato konkurenční reakce vede při velkých konverzích monomeru k úplnému zastavení dalšího růstu. Je také odpovědná za odchýlení od ideálního průběhu jinak živé polymerace, kterou koordinační ROP v principu stutečně je. Úzká distribuce molekulových hmotností je patrná při konverzích do 70 %, dále se začínají projevovat konkurenční reakce vedoucí k růstu polydisperzity [52]. Cyklizace se projevuje až při vysokých teplotách a je pozorovatelná hlavně při polymeraci v tavenině. Při teplotě 190 °C je rovnovážná koncentrace laktidu cca 3 % [55].



**Obrázek 12** Polymerace laktidu za otevření kruhu koordinčně inserčním mechanismem iniciovaná alkoxidem (upraveno dle [56])

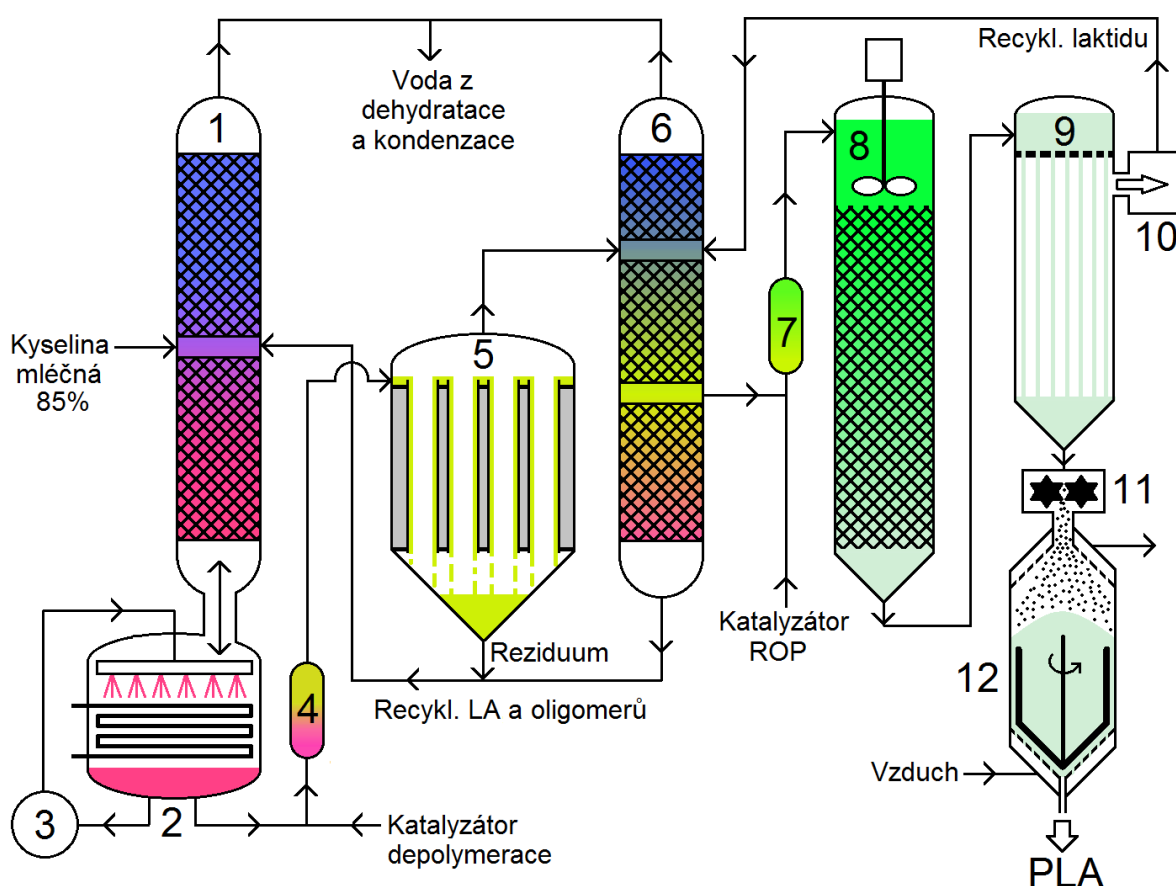
Princip katalyzátoru/iniciátoru tvořeného alkoxidem cínatým je založen na aktivaci karbonylového uhlíku v cyklu koordinací cínu na jeden z exocyklických atomů kyslíku. Koordinace zvyšuje velikost parciálního kladného náboje na tomto uhlíku a usnadňuje tak nukleofilní atak. Současně je koordinací oslabena vazba mezi atomem cínu a alkoxidem usnadňující jeho odstoupení a následnou nukleofilní adici. Takto vzniká primární aktivní centrum. Obdobným mechanismem pokračuje inserce dalšího laktidu až do vyčerpání monomeru.

Předpokladem pro úspěšnou polymeraci opticky čistého laktidu na isotaktický polymer je volba podmínek omezujících rozsáhlejší racemizaci laktidu. Racemizace probíhá prakticky po celou dobu, kdy je polymer v tavenině [57]. Celkovou rychlost ovlivňuje právě zvolený katalytický systém. Proto je nutné volit kompromis mezi množstvím katalyzátoru a rychlostí/délkou polymerace. ROP laktidu je exotermní reakcí s udávaným polymeračním teplem  $\Delta H_p = -19,0 \pm 0,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , proto je nutné během polymerace zajistit také dobrý odvod tepla pro homogenní průběh reakce v celém objemu reaktoru [58]. S teplotou reakce se mění rychlost polymerace a výsledný polymer při nekontrolovaném teplotním profilu vykazuje větší polydisperzitu. Prostá iniciace alkoxidy kovů není stereoselektivní a lze ji využít pouze pro polymeraci opticky čistého LL a DD-laktidu, popřípadě také k neselektivní polymeraci směsí laktidů za cílem získání polymeru se sníženou či zcela potlačenou krystalinitou. Stereoselektivní polymerace racemického laktidu nebo mesolaktidu na isotaktické a heterotaktické PLA lze docílit koordináčními katalyzátory, u kterých je volbou vhodných ligandů docíleno selektivity. Princip enantiomerní selekce může být čistě sterický nebo založen na slabých vazebných interakcích mezi ligandy katalyzátoru a laktidu. Jako příklad lze uvést komplexy hliníku a různě substituovaného salenu, u kterých byla

vysoká selektivita při polymeraci rac-laktidu poprvé popsána [59]. Dalšími principy ROP laktidů může být jak kationtová, tak aniontová polymerace, iniciace organickými superbázemi, fosfiny, pyridinovými a pyrrolidinovými bázemi, karbeny a enzymy [60].

## 2.2.4 Průmyslová výroba laktidů a polylaktidů

V této kapitole navážeme na výše popsanou metodu průmyslové výroby čisté kyseliny mléčné pro polymerní účely využívané společností NatureWorks LLC. Takto výroba přímo navazuje na plně kontinuální proces výroby a polymerace laktidu. Se svou roční produkční kapacitou 150 kt PLA jde o největší výrobu PLA na světě [10]. Celou výrobu od kyseliny po polylaktid lze rozdělit na tři pomyslně oddělitelné procesy, které odpovídají již popsanému schématu (obrázek 11). Jde tedy o oligomerizaci kyseliny mléčné, výroby laktidu z tohoto oligomeru a jeho ROP polymeraci na finální produkt. Zjednodušené technologické schéma tohoto kontinuálního procesu ilustruje následující obrázek.



**Obrázek 13** Schéma kontinuální výroby a polymerace laktidu

1: dehydratační destilační kolona, 2: prepolymerační reaktor, 3: čerpadlo, 4: pasivní směšování s depolymeračním katalyzátorem, 5: filmový depolymerační reaktor, 6: kolona destilační purifikace laktidu, 7: pasivní směšování s katalyzátorem ROP, 8: polymerační reaktor, 9: devolatilizér, 10: vývěva, 11: granulátor, 12: sušení a krystalizace granulátu Sestaveno dle:[9,10,11,55,61,62,63,64]

Celá technologie začíná nástřikem 85-90% kyseliny mléčné na destilační kolonu (1). Ta má dvojí využití. Vodný roztok kyseliny se zde dehydratuje na bezvodou kyselinu, respektive směs kyseliny a telomerů. Současně slouží dehydratační kolona k zamezení úniku kyseliny výparem z oligomeračního reaktoru. K přípravě oligomeru slouží reaktor (2) přímo spojený s touto kolonou, který je současně zdrojem tepla pro destilační proces. Pro urychlení oligomerizace je třeba maximalizovat výparnou plochu, přestup tepla a zajistit intenzivní míchání reakční směsi. K tomu složí vestavěný systém topných trubek, které jsou skrápěny oligomerem čerpaným ze dna reaktoru čerpadlem (3). K výparu kondenzující vody tak dochází z tenkého filmu na těchto vyhřívaných trubkách. Polykondenzace kyseliny mléčné je autokatalytická do polymeračních stupňů dostatečných k přípravě laktidu. Optimální molekulová hmotnost oligomeru je cca  $1000-1200 \text{ g.mol}^{-1}$  [61]. Prepolymerace probíhá za normálního tlaku a teplotě nepřesahující  $180^\circ\text{C}$ . Prepolymerační reaktor je průtočný a oligomer je současně z reaktoru odváděn do depolymeračního reaktoru. Z objemu výroby  $150 \text{ kt.rok}^{-1}$  lze dovodit, že výkon oligomerace i celé následné technologie je  $18-20 \text{ t.h}^{-1}$ . Oligomer je před vstupem do depolymeračního reaktoru smísen s katalyzátorem depolymerace (4), jde pravděpodobně o oxid cínatý. Ke směšování slouží v celé technologii pasivní průtočné směšovače dodané předním světovým výrobcem těchto zařízení, společností Sulzer. Tato společnost je rovněž dodavatelem a designérem polymeračního stupně.

Depolymerační reaktor (5) je filmového typu. Oligomer ve směsi s katalyzátorem stéká gravitačně ve formě tenkého filmu po vnitřních stěnách vyhřívaných trubek. Výparná plocha je taková, že dochází k takřka kvantitativní konverzi oligomeru na laktid dříve než oligomer dorazí na konec trubky. Zbytkem po tomto odparu je depolymerační reziduum tvořené malým množstvím polymeru, degradačními produkty a katalyzátorem. Tento zbytek může být po separaci katalyzátoru vrácen do vstupního proudu kyseliny mléčné, kde dochází k hydrolýze zpět na oligomer. Zvyšuje se tak celková účinnost konverze LA na laktid. Depolymerace probíhá při tlaku cca  $1 \text{ kPa}$  a teplotě  $200-220^\circ\text{C}$ . Koncentrace katalyzátoru není známa, avšak z vlastních experimentálních zjištění vyplývá, že k rychlé depolymeraci na laktid vystačuje  $0,05 \text{ mol\% Sn}^{2+}$  v systému. Páry surového laktidu jsou kondenzovány a podrobeny frakční destilaci (6), která má za úkol oddělit čistý laktid od dalších příměsí, kterými jsou hlavně voda, kyselina mléčná, její dimer a trimer. Kyselina s oligomery je vrácena zpět do procesu a čistý laktid přímo podroben polymeraci. V tomto místě může být technologie doplněna o další destilační kolonu k separaci meso-laktidu, ta musí mít více jak 30 teoretických pater pro velmi blízké teploty varu opticky čistého laktidu a meso-laktidu. Laktid je před vstupem do polymeračního reaktoru smísen na směšovači (7) s katalyzátorem ROP. Tím je v tomto případě 2-ethylhexanoát cínatý [61,55].

Polymerizační reaktor (8) je rozdělen do dvou sekcí. První sekce, v níž započiná polymerizace, je mechanicky míchaná. Dochází zde k rychlému růstu viskozity taveniny laktidu a postupnému růstu teploty. Ze dna této sekce přechází polymerizační směs do druhé sekce. Ta je tvořena tepelným výměníkem, jehož trubky jsou tvarovány tak, aby působily jako statický míchací element. Průtokem polymeru je směs velmi dobře radiálně míchána. K axiálnímu mísení zde nedochází, jde tedy o reaktor s pístovým tokem. Trubkami, na kterých probíhá současně mísení, protéká chladivo udržující taveninu při kontrolovatelné teplotě (exotermní reakce). V reaktoru je ve směru toku udržován teplotní gradient zajišťující rychlý průběh polymerizace do vysoké konverze bez zbytečného tepelného namáhání



polymeru v prvních fázích růstu řetězců, kdy je viskozita taveniny ještě malá. Výsledkem je polymer s úzkou distribucí molekulové hmotnosti. Využití pasivního míchání zlepšuje energetickou bilanci procesu a minimalizuje náklady na údržbu. Během polymerizace dochází ke změně viskozity o 6 řádů. Teplota během polymerizace vzrůstá od 125 do 220 °C, doba zdržení je cca 60 minut. Na výstupu je polymer, jehož molekulová hmotnost může být řízena v širokém rozsahu množstvím přidaného koiniciátoru (alkoholu, většinou 1-dekanolu). PLA z produkce NatureWorks má v závislosti na typu molekulovou hmotnost 55-220 kDa. PLA obsahuje vždy rovnovážné množství monomeru díky simultánní zpětné cyklizaci řetězců v konečné fázi polymerizace. Proto je zařazen tzv. devolatilizér za účelem odstranění tohoto zbytkového laktidu. Rovnovážná koncentrace laktidu dosahuje cca 2-4% v závislosti na koncové teplotě [11, 55, 64].

Devolatilizér (9) je konstruován jako vysoká věž, ve které je tavenina PLA vytlačována přes distributor na vlákna. Teplota devolatilizace nesmí být příliš vysoká, aby nedocházelo ke vzniku dalšího laktidu. Pro urychlení devolatilizace je volena na spodní hranici pro vznik laktidu, tj. kolem 180 °C. V komoře devolatilizéru je udržován vývěvou (10) tlak na úrovni stovek Pa. Tyto podmínky vedou k vytěkání laktidu. Zbytková koncentrace je udávána pod 0,3 %. Odváděný laktid se vrací zpět do procesu. Je přečišťován destilací spolu se surovým laktidem. Devolatilizace je nutná z důvodu možnosti rychlé hydrolyzy laktidu na kyselinu mléčnou, která následně katalyzuje degradaci PLA polymeru a snižuje tak jeho hydrolytickou stabilitu. Nakonec je polymer ochlazen, granulován (11), sušen a krystalizován (12) [55, 65].

### 2.2.5 Suroviny, energie a emise technologie PLA

Zakončením popisu stávající moderní technologie LA a PLA z kapitol 2.1.2 a 2.2.4 bude shrnutí energetických a surovinových nároků této výroby. Údaje vychází z nedávno revidované LCA studie platné pro rok 2014. Do následně uvedených údajů je započtena veškerá spotřebovaná energie, suroviny a emise do prostředí během celého výrobního cyklu. Na udávaných emisích se tak kromě samotné technologie LA a PLA výrazně podílí i výroba energií, motorových paliv, těžba surovin i pěstování kukuřice. Veškeré údaje jsou vztaženy na 1 kg vyprodukovaného PLA.

**Tabulka 4** Využití zdroje energie na 1kg PLA [10]

Zdroj energie	Spotřeba v MJ.kg <sup>-1</sup>	Spotřeba kg.kg <sup>-1</sup>
Uhlí	8,81	0,306
Plyn	25,62	0,486
Ropa	2,11	0,050
Ostatní	4,78	-
<b>Celkem</b>	<b>41,23</b>	<b>0,842</b>



**Tabulka 5** Vstupy surovin na 1kg PLA [10]

Surovina	Spotřebované množství
Kukuřičné zrno	2,67 kg (15% vlhkosti)
Vzduch	0,286 kg
Půda	1,78 m <sup>2</sup>
Voda	48,79 dm <sup>3</sup>
CaCO <sub>3</sub>	0,137 kg
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,10 kg
NaCl*	0,08 kg

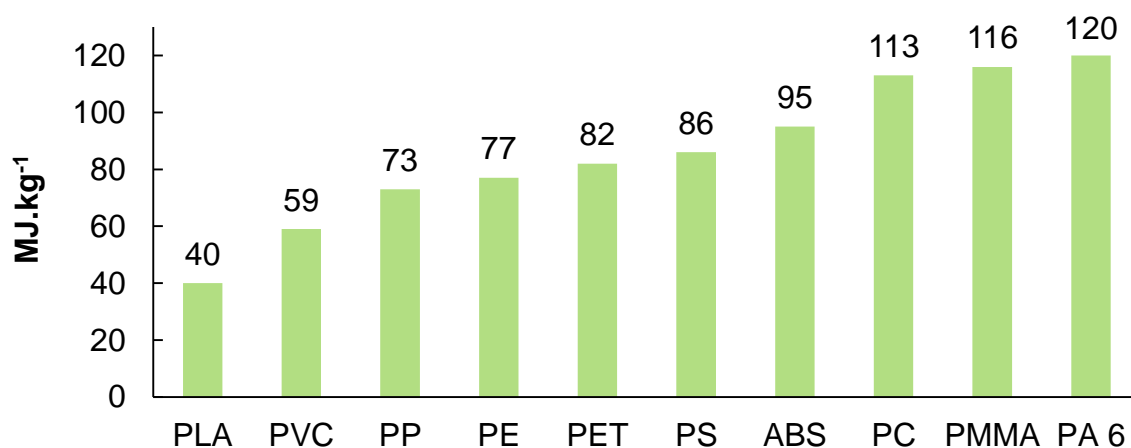
\*Relativně velké množství NaCl se spotřebovává během extrakce kyseliny mléčné na vytěšňování kyseliny z extrakčního činidla trioktylaminu.

**Tabulka 6** Odpady a emise z procesu na 1 kg PLA [10]

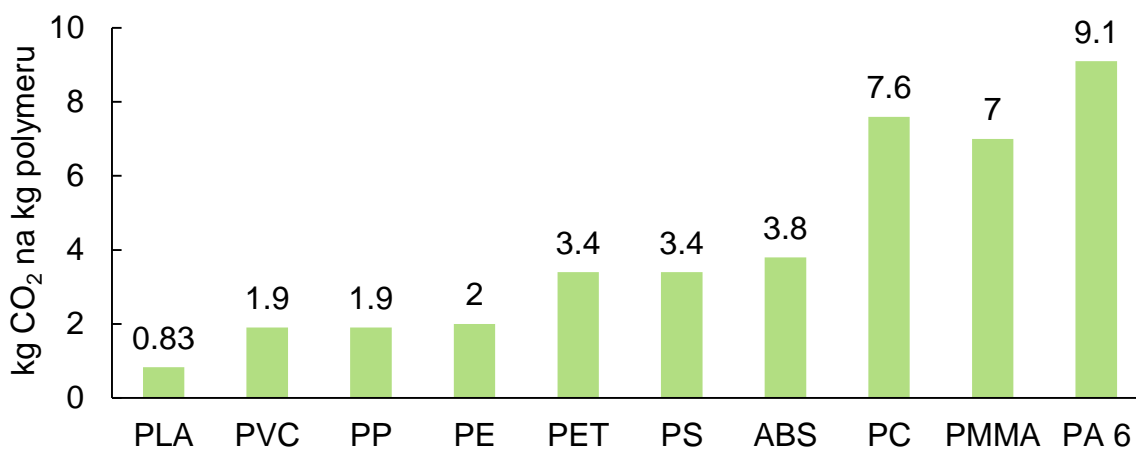
Pevné odpady	g.kg <sup>-1</sup>
Sádrovec	175
Skládkované odpady	68,4
Popel a struska	60,7
Minerální odpady	18,8
Regulované pevné látky	1,15
Emise do vzduchu	g.kg <sup>-1</sup>
*CO <sub>2</sub>	826,7
NO <sub>x</sub>	12,3
N <sub>2</sub> O	0,4
CH <sub>4</sub>	13,1
SO <sub>2</sub>	7,4
částice PM <sub>10</sub>	8,8
Emise do vody	g.kg <sup>-1</sup>
CHSK <sub>Cr</sub>	4,9
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,2
Cl <sup>-</sup>	1,3
Suspendované látky	3,0

\*Celková emise CO<sub>2</sub> je ve skutečnosti 2797,2 g na 1 kg vyprodukovaného PLA.

Výrazně nižší udávaná hodnota 826,7 g vychází z předpokladu zachytu  $\text{CO}_2$  z atmosféry během růstu biomasy, v tomto případě kukuřice. Rozdílové množství 1940,4 g  $\text{CO}_2$  do sebe navážou rostliny kukuřice schopné vyprodukovat zrno na produkci 1 kg PLA. Odečet umožňuje metodika LCA studií a jde o hlavní důvod, proč bio-plasty jako PLA poráží komerční polymery v hodnocení množství  $\text{CO}_2$  uvolněného do atmosféry na vyprodukovanou jednotku polymeru. O oprávněnosti tohoto odpočtu lze polemizovat a je třeba zdůraznit, že ke skutečnému a trvalému zachytu  $\text{CO}_2$  v celém životním cyklu výrobku z PLA může dojít jen v případě 100% materiálové recyklace nebo nekonečné životnosti. U PLA jako degradovatelného polymeru je tento z počátku zachycený oxid uhličitý biodegradací zpětně uvolněn do atmosféry a odečet poté postrádá logiku. Proces fotosyntetického zachytu i následného zpětného uvolnění  $\text{CO}_2$  by měl být bilančně nulový. Do celkové potřebné energie není rovněž započtena ta část, kterou získaly rostliny kukuřice během svého růstu ze sluneční energie. Celkové potřebné množství solární energie činí v tomto případě cca 25 MJ na 1 kg PLA. Tato část je plně obnovitelná energie a není ji nutné do celkové bilance uvádět. Výpočtem celkové LCA bilance pro energii a produkci skleníkových plynů vyjádřených ekvivalentem  $\text{CO}_2$  dle ISO 14040 a 14044 lze PLA srovnat s jinými polymery [11,66,67].

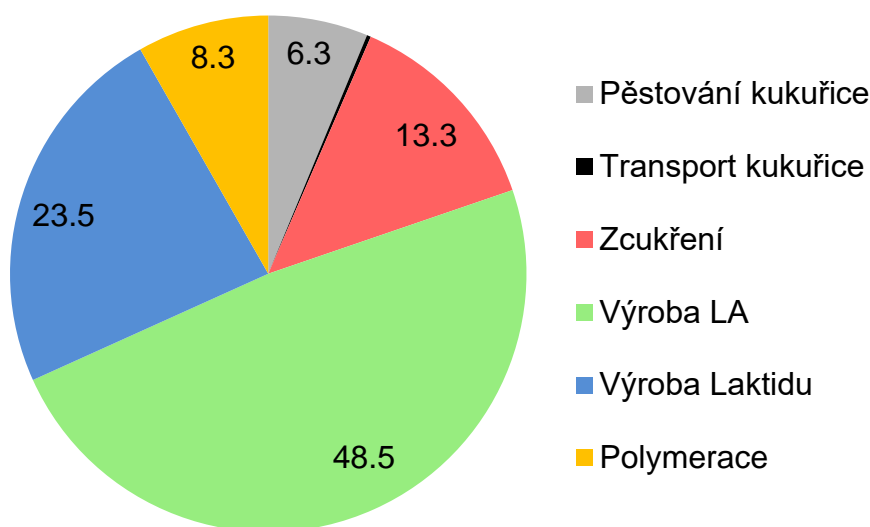


**Obrázek 14** Celkové energetické nároky na výrobu 1 kg polymeru [68]



**Obrázek 15** Ekvivalent  $\text{CO}_2$  uvolněný během přípravy 1 kg polymeru [68]

Detailnější náhled na strukturu spotřeby energie během produkce PLA dobře ukazuje na slabé stránky výroby.



**Obrázek 16** Poměrná spotřeba energie v technologii PLA (%) [10]

Největší spotřebu energie představuje výroba samotné kyseliny, k této části technologie lze zařadit také zcukření kukuřičného škrobu. Energetická náročnost je způsobena jednak nutností ohřevu velkých objemů během ztekucení a enzymatického zcukření na cca 100°C resp. 60 °C, ale především varným zahušťováním na požadovanou koncentraci kyseliny [69]. Takřka třetina energetických nároků připadá na výrobu a polymeraci laktidu, což je motivací pro hledání nových způsobů přímé kondenzace kyseliny mléčné nebo jejích esterů na vysokomolekulární polymer. Vyzvednout lze velmi malou spotřebu energie na transport kukuřice (0,1 %) pro využití lokálně pěstované kukuřice bez nutnosti dálkové dopravy. V tomto se výroba PLA významně liší od petro-polymerů, kde je ropa dopravována často na velmi velké globální vzdálenosti s riziky s tím spojenými.

Využití kyseliny mléčné pro přípravu bioplastů má v porovnání s jinými synteticky připravenými bioplasty velkou výhodu v celkově dosahované účinnosti konverze zdroje uhlíku na polymer. Ta dosahuje u současných výrob 80 %. Substituční bio-polymery připravované z bio-etanolu jako bio-PE, bio-PET, bio-PP vykazují z principu fermentační výroby méně jak poloviční účinnost [68]. Při výrobě bio-etanolu je takřka polovina organického uhlíku (49 %) během fermentace konvertována na „nepotřebný“ CO<sub>2</sub>. Bio-polyolefiny dále ze své podstaty neobsahují heteroatomy kyslíku, jejichž absence se projeví rovněž na celkové účinnosti konverze ve smyslu sacharid → polymer. Z tohoto hlediska je kyselina mléčná jako C<sub>3</sub> kyselina připravená homofermentací z C<sub>6</sub> sacharidu ideální monomer co do využití vstupní suroviny. Také poměr atomů uhlíku a kyslíku je v sacharidech i LA totožný. Polymerům kyseliny mléčné tak principiálně mohou v účinnosti konverze konkurovat jen jiné bio-polyestery, zejména poly(butylénsukcinát) (PBS) a vysoce perspektivní a vlastnostmi výjimečný poly(ethylenfuranoát) (PEF).

## 2.3 Polymery kyseliny mléčné

Z velké šíře materiálových a fyzikálně-chemických vlastností i dosažitelných možností PLA polymerů, bude následující popis zaměřen pouze na obecně platné poznatky. Prvotním cílem ve vývoji nových postupů přípravy polykyseliny mléčné bez využití laktidů je dosažení dostatečně vysoké molekulové hmotnosti. Proto bude popis zaměřen hlavně na vztah molekulové hmotnosti polymeru k jeho vlastnostem.

### 2.3.1 Obecná charakteristika

Polymery kyseliny mléčné jako alifatické polyestery bez přítomnosti rigidních domén ve struktuře vykazují v mnohém odlišné vlastnosti ve srovnání s jinými polyestery nebo polyolefiny. Struktura tvořená jednou z nejmenších molekul  $\alpha$ -hydroxy kyseliny je velmi bohatá na zastoupení atomů kyslíku, které tvoří 44,4 % hmotnosti polymeru. Tato odlišnost zapříčiňuje velkou hustotu slabých vazebných interakcí, zejména vodíkových můstků. Jejich přítomnost propůjčuje PLA polymerům vysoké hodnoty modulů i celkovou tuhost, srovnatelnou s jinými polymery. Pro malou tažnost v řádu několika procent je PLA nejčastěji připodobňováno k polystyrenu. Odlišné strukturní a krystalické typy PLA však pokrývají svými mechanickými i termomechanickými vlastnostmi takřka celou oblast běžných komoditních polymerů s výjimkou polyethylénu. Největší omezení ve využití PLA polymerů způsobuje nízká teplota skelného přechodu (55-60 °C) následovaná velmi rychlou ztrátou dobrých mechanických vlastností. U amorfních typů je udávána maximální teplota použití pouhých 40 °C [70]. Tuto ostrou závislost všech materiálových vlastností na teplotě lze připsat rovněž přítomnosti husté sítě vodíkových můstků, které se zvyšující se teplotou zanikají. Malý rozměr strukturní jednotky PLA (72 g.mol<sup>-1</sup>) umožňuje volnou rotaci ve velkém množství esterových vazeb kolem atomu kyslíku. Struktura řetězce bez přítomnosti vodíkových můstků proto vykazuje velmi malou vlastní rigiditu. Skelný přechod PLA lze vnímat rovněž jako teplotu, kdy se začne výrazněji projevovat pohyb v těchto vazbách. Viskozita taveniny je z těchto důvodů velmi malá a jejího zvýšení lze dosáhnout pouze zvyšováním molekulové hmotnosti polymeru, kdy se začne výrazněji uplatňovat efekt fyzikálních zauzlenin řetězců na tokové vlastnosti polymeru. Ostrá změna mechanických vlastností s teplotou již při relativně nízkých teplotách následovaná vznikem málo viskózní taveniny je využívána v oblasti 3D tisku. PLA je proto k tomuto účelu hojně využíváné. Nízká viskozita taveniny umožňuje tisk s vysokým rozlišením. Velký potenciál k tvorbě vodíkových můstků vede k dokonalé fúzi polymeru nanášeného ve vrstvách. Výsledkem jsou přesně tisknuté díly vysoké pevnosti, takřka anizotropních vlastností [71]. Jelikož je rozpouštědlem přístupný povrch polymeru pokryt převážně methylovými skupinami, je PLA hydrofobní [72].

Jako zcela amorfní je PLA vysoce opticky čiré, s takřka úplnou transmitancí zasahující do UVC oblasti až ke 240 nm [5]. Tuto výraznou odlišnost např. ve srovnání s PET lze vnímat dvojím způsobem. Pro velmi malé zastoupení záření s vlnovou délkou < 250 nm ve slunečním spektru je PLA vysoce světlostálý materiál. Na druhou stranu vysoká transmitance v UV oblasti omezuje využití PLA jako obaloviny na potraviny, kde procházející UV záření způsobuje rychlou změnu senzorických vlastností. Přesto právě obalové materiály dominují v portfoliu současného využití PLA.

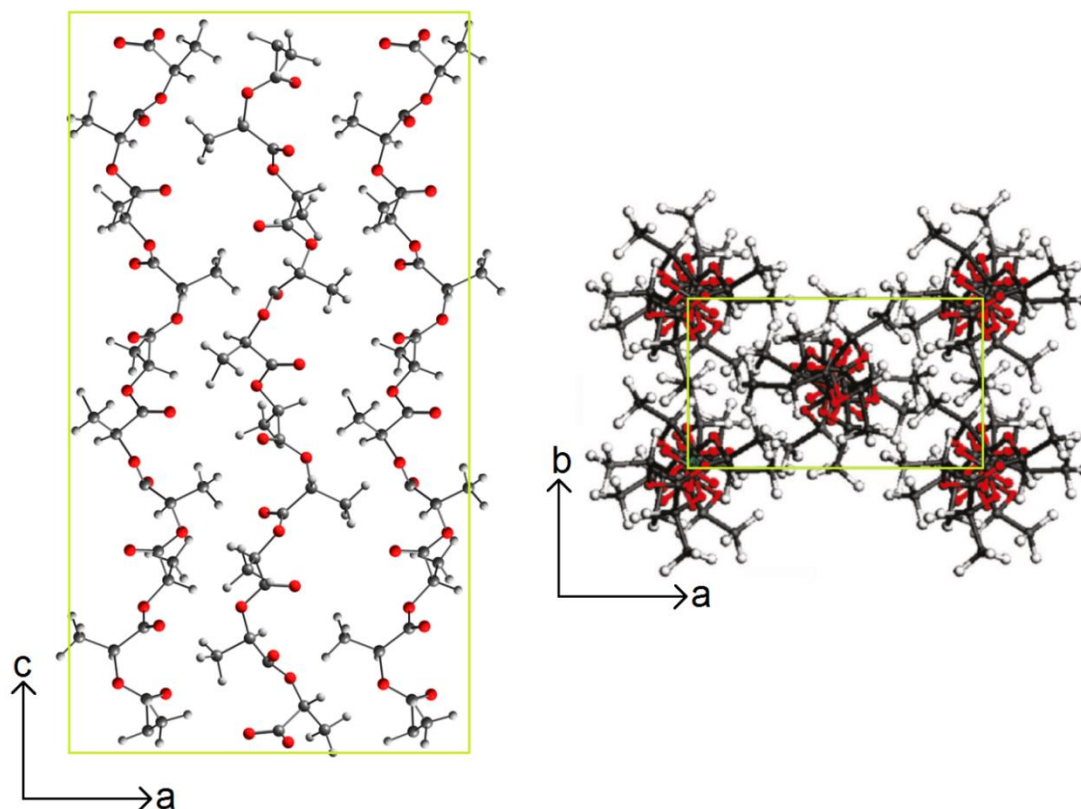
Krystalinitu i strukturu krystalické fáze PLA a zprostředkovaně další vlastnosti ovlivňuje zejména zastoupení opticky izomerních jednotek L a D ve struktuře [55]. Základní poznatky o krystalické fázi budou shrnuty v následující kapitole. Polymery tvořené jen jedním enantiomerem jsou označovány jako PLLA popř. PDLA a racemický polymer PDLLA. Obecným označením PLA se rozumí polymer, kde na zastoupení isomerů nezáleží nebo není jeho optická čistota sledovaným parametrem. V tomto případě jde zpravidla o PLLA s malým obsahem D-isomeru není-li uvedeno jinak. Možnost volby ze dvou enantiomerů monomeru výrazně rozšiřuje aplikační i substituční potenciál PLA a je jednou z unikátních vlastností tohoto polymeru.

### 2.3.2 Krystalická fáze PLA

O tom, zdali bude PLA možné podrobit krystalizaci za vhodných podmínek, rozhoduje zastoupení optických izomerů ve struktuře, přesněji distribuce těchto izomerů v řetězci polymeru. Základní podmínkou pro vznik krystalické fáze je dostatečná délka úseků tvořených čistě L nebo D izomerem kyseliny, méně je závislá na molekulové hmotnosti polymeru. Krystalickou strukturu vykazuje již oligomer s polymeračním stupněm cca 10 a více. Pro náhodou distribuci izomerů v řetězci byla experimentálně zjištěna horní hranice obsahu jednoho z izomerů ve struktuře na 7-8 %. Při vyšším obsahu již polymer zůstává za všech podmínek amorfni. Velkou citlivost na přítomnost jiné strukturní jednotky lze vysvětlit snižující se pravděpodobností výskytu minimálního počtu jednotek dominujícího isomeru za sebou. Obsah minoritního isomeru ve struktuře ovlivňuje nejen celkový obsah krystalické fáze, ale také rychlost krystalizace, tloušťku lamel krystalů i jejich rozměr. Z čistě pravděpodobnostního pohledu na možnost porušení schopnosti PLA krystalizovat existuje rozdíl mezi porušením struktury přítomností meso-laktidu nebo DD či LL-laktidu. Minoritně obsažený DD-laktid způsobuje ve struktuře PLLA poruchu vždy přítomností minimálně dvou po sobě jdoucích strukturních jednotek D-enantiomeru. Porucha má tedy větší rozsah soustředěný v jednom místě. V případě, že poruchu způsobí meso-laktid, je vmezeřený minoritní isomer s vysokou pravděpodobností jen jeden v řadě. Srovnáním vlivu obsahu meso-laktidu a DD-laktidu v PLLA při stejném zastoupení D-enantiomeru v polymeru (meso-laktidu je přítomno dvojnásobné množství), způsobuje D-enantiomer vnesený do polymeru ve formě meso-laktidu výraznější potlačení krystalinity. Tento efekt je dán rovnoměrnější distribucí poruch způsobených přítomností izolovaných jednotek v porovnání se dvěma po sobě jdoucími v případě DD-laktidu. Při velkém zobecnění lze uvést, že PLA bude amorfni, pokud pravděpodobnost výskytu 10 a více stejných jednotek za sebou klesne pod 50 % [73].

PLA je polymorfním polymerem, u kterého bylo potvrzeno 5 typů struktur krystalické fáze. Jde o  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  a stereokomplexní formu. Nejběžnější  $\alpha$ -formu nalezneme u PLLA a PDLA v neorientovaném stavu. Vykazuje teplotou tání 185 °C. Krystalová jednotka má pseudoortorombické uspořádání s poměrem stran rovným  $3^{0,5}$  (1,066 nm:0,616 nm), což vede k celkovému uspořádání řetězců v lamely v pravidelné hexagonální mřížce. Podélná konfigurace jednotlivých řetězců tvořících základní krystalovou jednotku nejlépe odpovídá šroubovici  $-10_3$ , tedy levotočivé, kde připadá 10 strukturních jednotek na 3 závitů šroubovice. Tento úsek tvořený 10 jednotkami nabývá rozměru 2,88 nm. Šroubovice však není zcela symetrická pro torzi způsobenou interakcemi s okolními řetězci. Konfigurace sousedních

řetězců v jejich ose je antiparalení. Dochází tak k efektu zámku a klíče mezi postranními methylovými skupinami, což vede ke zvýšení tuhosti krystalické fáze. Entalpie tání  $\alpha$ -fáze dosahuje  $\Delta H_m^0 = 93,6 \text{ J.g}^{-1}$  [74,76]. Předpokládanou strukturu krystalové jednotky ilustruje následující obrázek.

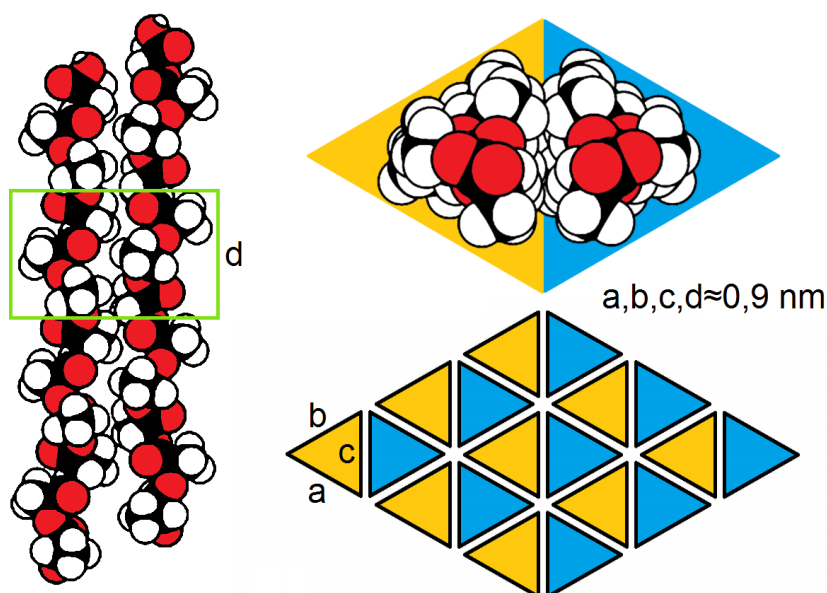


**Obrázek 17** Krystalová jednotka  $\alpha$ - fáze v PLLA (upraveno dle [74,75])

Další fází s odlišnou krystalovou jednotkou je  $\beta$ -struktura vznikající deformací primárně vzniklé  $\alpha$ -fáze. Její vznik lze pozorovat během dloužení polymeru za tepla při výrobě orientovaných folií a vláken nebo vystavením polymeru velkým střížným silám a tokovým rychlostem. Teplota tání  $\beta$ - fáze je  $171 \text{ }^\circ\text{C}$ . Struktura je trigonální. Jednotka je tvořena trojicí  $3_2$  šroubovic. V krystalové jednotce je patrný celkově větší rozestup mezi řetězci. Její rozměry jsou  $a=1,08 \text{ nm}$ ,  $b=1,82 \text{ nm}$ ,  $c=0,90 \text{ nm}$  [77]. Rozvolněnost struktury je způsobena „vytažením“ vláken z rovnovážné polohy patrné u  $\alpha$ - fáze (na obrázku vlevo). Nedávno potvrzenou diskrétní krystalickou fází je  $\alpha'$  respektive  $\delta$ - fáze. Označení  $\alpha'$  vyplývá ze značné podobnosti struktur a předpokládaného vzniku transformací  $\alpha$ -fáze obdobně jako u  $\beta$ . Tato fáze však nevzniká mechanickým namáháním, ale během tepelného zpracování při teplotách pod  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ . Krystalová jednotka má stejnou strukturu jako u  $\alpha$ - fáze, vykazuje však o cca 2% větší rozměr v osách a-b. Původ rozdílu byl identifikován v jiných dihedrálních úhlech mezi uhlíky  $C_\alpha$ -C. Malá změna konfigurace vede k porušení specifických interakcí mezi kyslíkem karbonylu a vodíkovými atomy methylových skupin sousedních řetězců. Tato krystalická fáze proto vykazuje nižší entalpii tání  $\Delta H_m^0 = 57 \text{ J.g}^{-1}$  [78].  $\gamma$ -fáze vzniká pouze epitaxiální krystalizací na vhodných templátech a nemá v současnosti praktický význam [5].

Výše popsané homokrystalické fáze vznikají u stereoregulárních typů PLA. Zcela odlišná je tzv. stereokomplexní (sc) racemická fáze vznikající v polymerních směsích PLLA a PDLA. Tato krystalová struktura má nejvyšší rigiditu a stabilitu při vysokých teplotách s teplotou tání přesahující 230 °C [79]. Zvládnutí průmyslové přípravy PLA krystalizujícího do stereokomplexní formy má zcela zásadní význam pro praktické využití PLA z hlediska zvýšené teplotní, termodegradační i hydrolytické odolnosti. Předpokládané aplikace spadají hlavně do automobilového a elektrotechnického průmyslu.

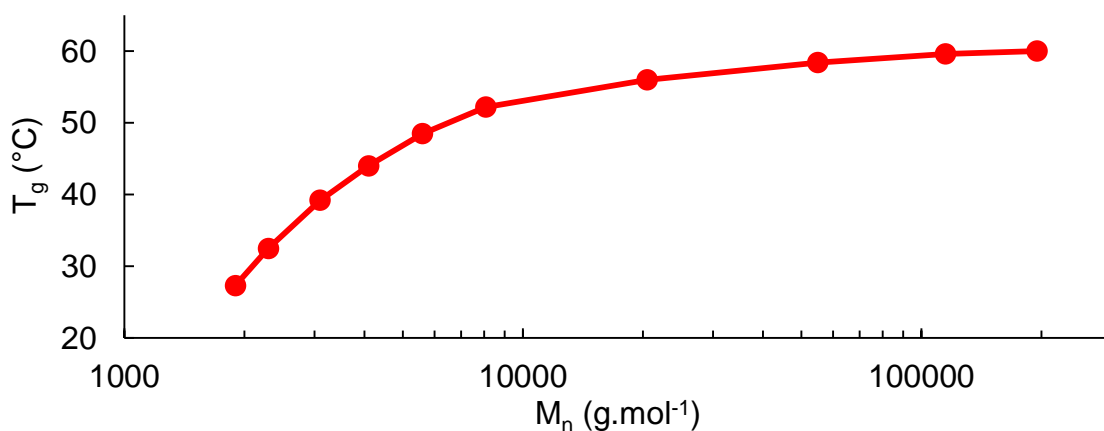
Stereokomplexní fáze vzniká za definovaných podmínek během mísení PLLA a PDLA. Poměr isomerních řetězců by teoreticky měl být ekvimolární pro případ 100% kokrystalizace. Nicméně i neekvivalentní obsah isomerů v polymerní směsi vede ke stereokomplexaci, kterou následuje homokrystalizace isomeru v nadbytku. Tato možnost se zdá být pro průmyslovou výrobu sc-PLA ekonomicky výhodnější, protože i relativně malé množství vyvinutých sc-krystalů (směs PLLA a PDLA v poměru 80/20) výrazně ovlivňuje dosahované vlastnosti materiálu, přičemž klesá spotřeba nákladnějšího D-isomeru [80]. Bylo popsáno několik odlišných způsobů přípravy sc-PLA. Základem všech je dosažení dostatečné mobility a možnosti sblížení řetězců, které je klíčové pro komplexaci na základě slabších vazebných interakcí mezi řetězci. Poprvé byl vznik této unikátní fáze pozorován v během mísení roztoků stereoregulárních polylaktidů (1:1). Komplexace se např. v chloroformovém roztoku projevuje od kritické koncentrace polymerů (cca 17 %) prudkým nárůstem viskozity během mísení a následným zgelovatěním [79]. To je způsobeno fyzikálním zesílením polymerů prostřednictvím sc-krystalů. Ty jsou pro svou stabilitu prakticky nerozpustné i v dobrých rozpouštědlech PLLA. Odpařením rozpouštědla lze získat sc-PLA. Průmyslová metoda přípravy sc-PLA je založena na intenzivním mísení polymerů při vyšších teplotách (260°C). V mísicím zařízení musí být dosahováno velkých rychlostních gradientů, které vedou k expanzi jednotlivých řetězců, jež umožňuje jejich těsné přiblížení. Polymer je následně chlazen na teplotu pod  $T_m$  sc-krystalů současně přesahující  $T_m$  homokrystalů (190-220 °C). Tento režim zamezí tvorbě odmísené homokrystalické L a D fáze [81]. Obdobně dochází k vývinu těchto krystalů při prodloužení polymerních směsí za tepla. Výsledkem jsou vlákna se zvýšenou pevností v tahu i odolností vůči hydrolyze. Obecně probíhá stereokomplexace snadněji u polymerů s nižší molekulovou hmotností a to již od polymeračního stupně 7 [79]. K získání sc-PLA lze využít polykondenzace v pevné fázi. Touto metodou lze připravit polymer s dobře vyvinutou sc-krystalinitou. Postup přípravy spočívá v mísení L a D oligomerů v tavenině, u kterých probíhá komplexace až do molekulové hmotnosti  $M_w = 6 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  spontánně. Tato směs je poté v tuhé fázi polykondenzována do vysokého stupně pod  $T_m$  sc-krystalů [82]. Vznik sc-krystalů nad  $T_m$  homokrystalů lze využít rovněž k nukleaci a epitaxiální krystalizaci stereoregulárního PLA. Ve spojení s racemickou krystalizací se vyskytují také tzv. stereoblokové (sb) typy PLA. Vykazují zvýšenou teplotu tání cca 210 °C. Strukturně obsahují rovněž sc-krystalickou fázi, která je však méně vyvinuta. Tyto polymery jsou připravovány z blokových kopolymerů, zpravidla dibloků L-D nebo střídavých multibloků. Komplexace probíhá jen lokálně v kratších úsecích, zato mnohem snáze než u čistých polymerních směsí. Jelikož jsou bloky kovalentně vázány, nemůže dojít k odmísení polymerů. Sc-fáze je charakterizována entalpií tání  $\Delta H_m^0 = 142 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  [83]. Polymery s dobře vyvinutou stereokomplexací dosahují  $T_g = 65\text{-}72^\circ\text{C}$  a teplotu deformace 190 °C. Krystalické PLLA lze využít pouze do teploty cca 80 °C, amorfní typy jen do 40°C. Struktura krystalů je trigonální se základní jednotkou v konfiguraci  $3_1$  [84].



**Obrázek 18** Idealizovaná struktura stereokomplexního krystalu a rozměry základní jednotky (upraveno dle [79,84,85])

### 2.3.3 Vztah molekulové hmotnosti a vlastností PLA

Potřebná minimální délka řetězců PLA pro dosažení technicky využitelných vlastností je poněkud vyšší než u jiných polyesterů. Na vině je již zmíněná velikost základní strukturní jednotky a z ní plynoucí velká mobilita řetězců. Nutnost přípravy vysokomolekulárního polymeru z většího počtu malých molekul monomeru klade současně vysoké nároky na čistotu monomeru i celé výrobní technologie. Jde o jeden z důvodů využívání laktidů pro přípravu komerčních typů PLA, která umožňuje dosažení potřebné čistoty monomeru – laktidu. Rozdíl je jasně patrný v porovnání PLA s jediným velkokapacitně produkovaným polyesterem poly(ethyltereftalátem). Lahvový PET má střední  $M_w \approx 3,2 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , zatímco PLA pro obecné použití kolem  $M_w \approx 20 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  [45]. PET navíc tvoří 2,7x „těžší“ základní jednotka. Proto musí PLA pro dosažení obdobných vlastností mít 17x vyšší polymerační stupeň.



**Obrázek 19** Závislost teploty skelného přechodu amorfního PLA na molekulové hmotnosti [5]



Teplota skelného přechodu, která je důležitým ukazatelem užitečných vlastností u amorfních typů PLA, zůstává prakticky konstantní od cca  $2 \cdot 10^4$  g.mol<sup>-1</sup>, tedy dříve než dosáhne PLA využitelných mechanických vlastností. Vliv  $M_w$  na mechanické vlastnosti polymeru shrnuje následující tabulka.

**Tabulka 7** Závislost mechanických vlastností PLA na molekulové hmotnosti [86]

Parametr	PLA1	PLA2	PLA3
• $M_w$ (g.mol <sup>-1</sup> )	<b>23.10<sup>4</sup></b>	<b>58.10<sup>4</sup></b>	<b>67.10<sup>4</sup></b>
• $T_m$ (°C)	178	179	181
• Krystalinita (%)	9	3	3
<b>Tah</b>			
• Mez kluzu (MPa)	-	68	70
• Pevnost v tahu (MPa)	59	58	59
• Protažení do přetržení (%)	1,5	5,0	7,0
• Modul pružnosti (GPa)	3,55	3,75	3,75
<b>Ohyb</b>			
• Pevnost v ohybu (MPa)	64	100	106
• Modul pružnosti (GPa)	3,65	3,60	3,60
<b>Ostatní</b>			
• Rázová houžev. (kJ.m <sup>-2</sup> )	13,5	18,5	19,5
• Rázová houžev. vryp (kJ.m <sup>-2</sup> )	1,9	2,5	2,6
• Tvrdost (Rockwell)	85	83	88
• Mez tepelné deformace (°C)	57	55	55
• Teplota měknutí Vicat (°C)	60	59	59

Z tabulky je jasné patrné, že většina vlastností se již dále nemění s molekulovou hmotností polymeru, pokud přesáhne jistou kritickou mez. Ta se amorfního i semikrystalického PLA nachází mezi 50-60 kDa. PLA s výrazně vyšší molekulovou hmotností v řádu stovek kDa vykazuje pouze malý nárůst v rázové houževnatosti materiálu. Daleko podstatnější vliv na tento parametr má krystalinita polymeru. V tabulce jsou uvedeny hodnoty pro stereoregulární PLLA bez vyvinuté krystalické fáze. Krystalické typy vykazují více jak dvojnásobnou odolnost vůči křehkému lomu [86]. Molekulová hmotnost polymeru má podstatný vliv na dosažitelný podíl krystalické fáze i kinetiku krystalizace. Její obsah s molekulovou hmotností klesá a v limitě se blíží cca 55%. Polymery výrazně menší molekulové hmotnosti v řádu jednotek kDa mohou vykazovat krystalinitu > 90% [87].

Většina komerčních typů PLA má molekulovou hmotnost výrazně vyšší než kritickou, obvykle atakující 200 kDa. Ta je nutná pro dosažení potřebných zpracovatelských tokových vlastností taveniny polymeru. Údaj o molekulové hmotnosti komerčních typů PLA nebývá dostupný. Polymery různých výrobců lze porovnat pouze pomocí uváděného indexu toku (MFI). Ten se pohybuje v rozsahu cca 4-90 g/10 min (2,16 kg, 210 °C). Polymery s nejnižšími indexy jsou používány k zpracování extruzí a na orientované fólie, následují typy na výrobu vláken (10-25 g/10 min). Nejméně viskózní typy na vstřikování s MFI 40-80 [88]. Ještě kratší řetězce mají polymery využívané jako termoplastická lepidla a základy nátěrových hmot, které jsou však stále ve fázi vývoje. Během zpracování polymeru v tavenině dochází vždy k postupnému snižování střední molekulové hmotnosti vlivem termodegradačních a chemolýzních procesů, je tedy nutné volit polymer s „rezervou“ délky řetězců. I z tohoto důvodu mají komerční typy PLA vyšší molekulovou hmotnost než by bylo nutné pro dosažení potřebných mechanických vlastností. PLA s MFI  $\approx$  80 vykazuje hmotnostně střední molekulovou hmotnost na úrovni kritické hodnoty 55 kDa. Materiál s MFI  $\approx$  20 má  $M_w \approx$  100 kDa a nejviskóznější typy s MFI  $\approx$  5-8 cca 200 kDa [89].

### 2.3.4 Degradace a biodegradace PLA ve vnějším prostředí

Velký aplikační i komerční potenciál PLA je v současnosti založen na dvou klíčových vlastnostech tohoto polymeru. Těmi jsou jednak obnovitelnost vstupních surovin a biodegradovatelnost výrobků. Obnovitelnost surovin je jasně parná již z principu výroby kyseliny mléčné. U biodegradovatelnosti resp. degradovatelnosti PLA ve vnějším prostředí je situace mnohem složitější. O rychlosti degradace i o tom zda bude vůbec nějaká degradace probíhat, rozhodují vnější vlivy jako teplota, vlhkost, pH a skladba mikroorganismů v daném prostředí. Podstatný vliv na degradaci PLA mají rovněž vnitřní vlivy, tj. vlastnosti samotného PLA. Z nejdůležitějších z nich lze jmenovat krystalinitu, molekulovou hmotnost a zastoupení stereoisomerů L/D [5].

Předně je třeba zdůraznit, že degradace PLA neprobíhá samovolně, ale je vždy vázána na vhodné prodegradační podmínky. Často zmiňovaná biodegradace není primárním dějem vedoucím k rozpadu výrobku z PLA, tím je takřka vždy abiotická neselektivní hydrolýza. Až hydrolýzou uvolněný monomer a krátké telomery mohou být zdrojem organického uhlíku v metabolických cyklech mikroorganismů, jejichž činností je nakonec tento materiál mineralizován na CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O [90]. Dochází tak k uzavření životního cyklu PLA s neutrální stopou CO<sub>2</sub>. Prvotní hydrolýza a její rychlost determinuje celkovou rychlost degradace. Podmínky a vlastnosti materiálu ovlivňující hydrolýzní rychlost jsou pro konečný osud výrobku stěžejní. Rychlost hydrolýzy je velmi výrazně závislá na teplotě. Při teplotě 25 °C hydrolýza v podstatě neprobíhá ani v dlouhodobém časovém horizontu v řádu let. Ale již teplota 37 °C vede k rychlému (měsíce) snižování molekulové hmotnosti a ztrátě mechanických vlastností. Rychlá hydrolýza nastává v okolí teploty skelného přechodu [91]. Z tohoto důvodu je PLA rovněž označováno jako kompostovatelný polymer. Definice kompostovatelnosti je vázána na podmínky průmyslového tzv. termofilního kompostu, kde teploty během celého cyklu (max. 6 měsíců) dosahují 55-60 °C [92]. Kryjí se tak s T<sub>g</sub> PLA a k desintegraci polymeru dochází již v prvních týdnech. Vysoké bakteriální oživení mikroorganismy destruenty vede k simultánní biodegradaci uvolněné LA a telomerů. Rychlost hydrolýzy ovlivňuje pH. Jde o autokatalytický proces, kde degradaci urychluje

uvolňovaná kyselina mléčná. Závislost rychlosti degradace na čase z tohoto důvodu obsahuje počáteční lag-fázi, kdy není volná kyselina ještě přítomna. Krystalinita polymeru má negativní vliv na rychlost hydrolýzy. Ta probíhá hlavně v mobilní amorfní fázi. Krystalickým polymerem voda rovněž pomaleji difunduje a projevuje se tak zpočátku hlavně na povrchu [93]. U PLA se vyskytuje zajímavý efekt post-krystalizace během hydrolýzy. Hydrolýzou vzniklé kratší řetězce v přítomnosti vody ve funkci změkčovadla mají dostatečnou mobilitu k pomalé krystalizaci. Tento efekt vede k relativnímu snížení rychlosti hydrolýzy resp. degradace [94]. Vliv molekulové hmotnosti je principiálně vázán na počet „kyselých“ konců v materiálu. Bylo prokázáno, že hvězdovitě větvená PLA degraduje rychleji než lineární polymer stejné molekulové hmotnosti [83]. Zastoupení isomerů L a D ovlivňuje degradaci dvojím způsobem. Polymery s výraznějším zastoupením minoritního D-isomeru jsou amorfní a podléhají proto rychleji hydrolýze. Naopak rychlost konečné biodegradace může být v případě většího až majoritního obsahu D-isomeru nižší. Důvodem je menší zastoupení mikroorganismů v přírodě schopných metabolizovat D isomer. Pro úplnost je třeba uvést, že některé mikroorganismy mohou napomáhat i samotné hydrolýze exocelulárními enzymy. Hydrolýza je tak urychlována. Štěpení zpravidla probíhá na koncích řetězců. Nedochází tak k rychlému poklesu molekulové hmotnosti jako u abiotické hydrolýzy probíhající náhodně na celém řetězci. Tento mechanismus degradace proto nevede k rychlým změnám mechanických vlastností [95].

Všechny popsané vlivy lze využít k cílenému nastavení odolnosti výrobku vůči degradaci v prostředí. Problematickým je cílené urychlení degradace a její programovatelné zpoždění. Pomalá nebo žádná desintegrace PLA při nízkých teplotách má za následek jen velmi pomalou degradaci v prostředí mořské vody, kde představují hromadící se plasty značnou ekologickou zátěž. Přes všechna pozitiva tohoto polymeru se jeho uvedením tento problém neřeší [96]. Obdobná je i situace při skládce PLA. V tělese skládky jsou zpravidla anaerobní podmínky, tedy odlišné od aerobního kompostování. Ačkoliv průmyslová termofilní anaerobní digesce PLA provázená metanogenezí (např. v bioplynových stanicích) nepředstavuje problém, v tělese skládky nebývá dostatečná teplota k rychlé hydrolýze. Polymer tak zůstává ve skládkovém tělese bez změny objemu desítky let [97].

### 2.3.5 Současný vývoj produkce PLA

Vyráběné množství PLA polymerů vykazuje trvalý růst, který je ve srovnání s jinými produkty chemického průmyslu doslova raketový. Kyselina mléčná je označována jako spící gigant mezi komoditami. Aplikační potenciál se po krátkém bouřlivém vývoji v posledních 15 letech rozšířil z původního využití v potravinářství na materiálovou chemii. Zde se s deriváty LA setkáme v podobě termoplastů, termosetových pryskyřic, kompozitů, lepidel a polyolů. Další velmi perspektivní odvětví je spotřební chemie a využití esterů a oligomerů LA ve funkci rozpouštědel, detergentů, základů nátěrových hmot aj. [98]. Zhruba jednu polovinu vyráběné kyseliny mléčné spotřebovává výroba PLA. Celkové ročně produkované množství těchto polymerů je 130 kt a produkční kapacita 185 kt. Již v roce 2017 bude dosahovat poptávka produkční kapacity. Toto je silnou motivací k budování dalších výrobních závodů již v současnosti, kdy pro projektovanou kapacitu ještě neexistují kupci. Odhadovaná kumulativní míra růstu trhu s PLA představuje 15 % ročně [99]. K zdvojnásobení produkční kapacity proto teoreticky dojde v roce 2019 a zečtyřnásobení

v roce 2024. Ačkoliv je tato rychlost růstu mezi jinými komoditami výjimečná, byla ještě před několika lety odhadována na takřka dvojnásobnou hodnotu. Zpomalení odhadů růstu způsobila hlavně současně uměle snížená cena surové ropy, která poškozují aplikační rozvoj PLA a bioplastů obecně. K téměř zdvojnásobení současné kapacity mělo dojít díky výstavbě druhého výrobního závodu společnosti NatureWorks ( $150 \text{ kt.rok}^{-1}$ ) v Thajsku. Realizaci však až do současnosti brzdí politický rozvrat v zemi [100]. Nízká cena ropy zastavila také rozpracované evropské projekty ve fázi ověřovacích poloprovozů. Nejvýznamnější současné i plánované výroby PLA a laktidů zobrazuje následující mapa.



**Obrázek 20** Nejvýznamnější producenti PLA a laktidů. Modře: v provozu, červeně: plánovaná výstavba, zeleně: výroba laktidů [27, 63, 99, 100, 101, 102, 103, 104] (platné v roce 2016)

Je patrné, že v Evropě neexistuje žádná výroba světového významu. Již v roce 2016 měl být uveden do provozu závod ruského agrochemického koncernu PoliKompleks s kapacitou  $50 \text{ kt.rok}^{-1}$ , avšak doposud nejsou o uvedení linky do provozu žádné informace [101]. Kapacitou obdobný projekt v německo-polském Gubenu byl prozatím zastaven ve fázi

poloprovozní jednotky s kapacitou 500 t.rok<sup>-1</sup> [27]. Největším evropským závodem na výrobu PLA je Synbra. Jde o výrobu pěnového tzv. E-PLA jako substitučního materiálu v obalové technice a stavebnictví [103]. Evropské i světové výroby jsou do značné míry provázány díky dodavatelům surovin nebo potřebné technologie. Zmíněná Synbra využívá ve výrobě laktid vyráběný španělskou divizí Carbion-Purac. K polymeraci je využita technologie společnosti Sulzer Chemtech tedy stejná jako v závodě NatureWorks v USA [105]. Německá společnost Uhde Inveta-Fischer vlastní poloprovoz v Gubenu dodala část technologie Thajské divizi Purac pro výrobu laktidů [106]. Vůbec nejrychleji roste asijský trh. Největším počinem v této oblasti bylo zprovoznění výroby laktidů v Thajsku (75 kt.rok<sup>-1</sup>) v roce 2008 a plánovaný závod na jeho polymeraci. Struktura čínského trhu není zcela známá. Z většího množství malých výrobců vyčnívají dva uvedení. Společnost Esun se specializuje na výrobu materiálů pro 3D tisk a polyolů na bázi LA pro výrobu termosetových polyuretanů [99]. Japonský Teijin dodává komerční typy stereokomplexního PLA. Zajímavostí je japonská výroba Mitsui Chemicals, která je založena na zcela jiném postupu přípravy polymeru. Využívá se zde přímé polykondenzace kyseliny mléčné s využitím azeotropní dehydratace. Současně jde o jednu z prvních průmyslových výrob PLA a chemicky vyráběné, racemické kyseliny mléčné [107]. Dále existuje celá řada výrobců chemicky čistých polymerů pro medicínské aplikace a zpracovatelů PLA na finální výrobky. Převážná většina evropského zpracovatelů je sycena granuláty společnosti NatureWorks, která dodává již 26 typů polymerů a 5 typů monomerů.

Cena PLA je na úrovni 2.1 USD.kg<sup>-1</sup> a pomalu klesá. Obchodní názvy PLA současných výrobců jsou: NatureWorks – Ingeo, Purac – Purapol, Hisun – Revode, Mitsui Chemicals – Lacea, Schimadzu – Lacty, Futtero – BioFoam a Synterra, Teijin – BioFront, Uhde Inventa Fisher – PLAneo.

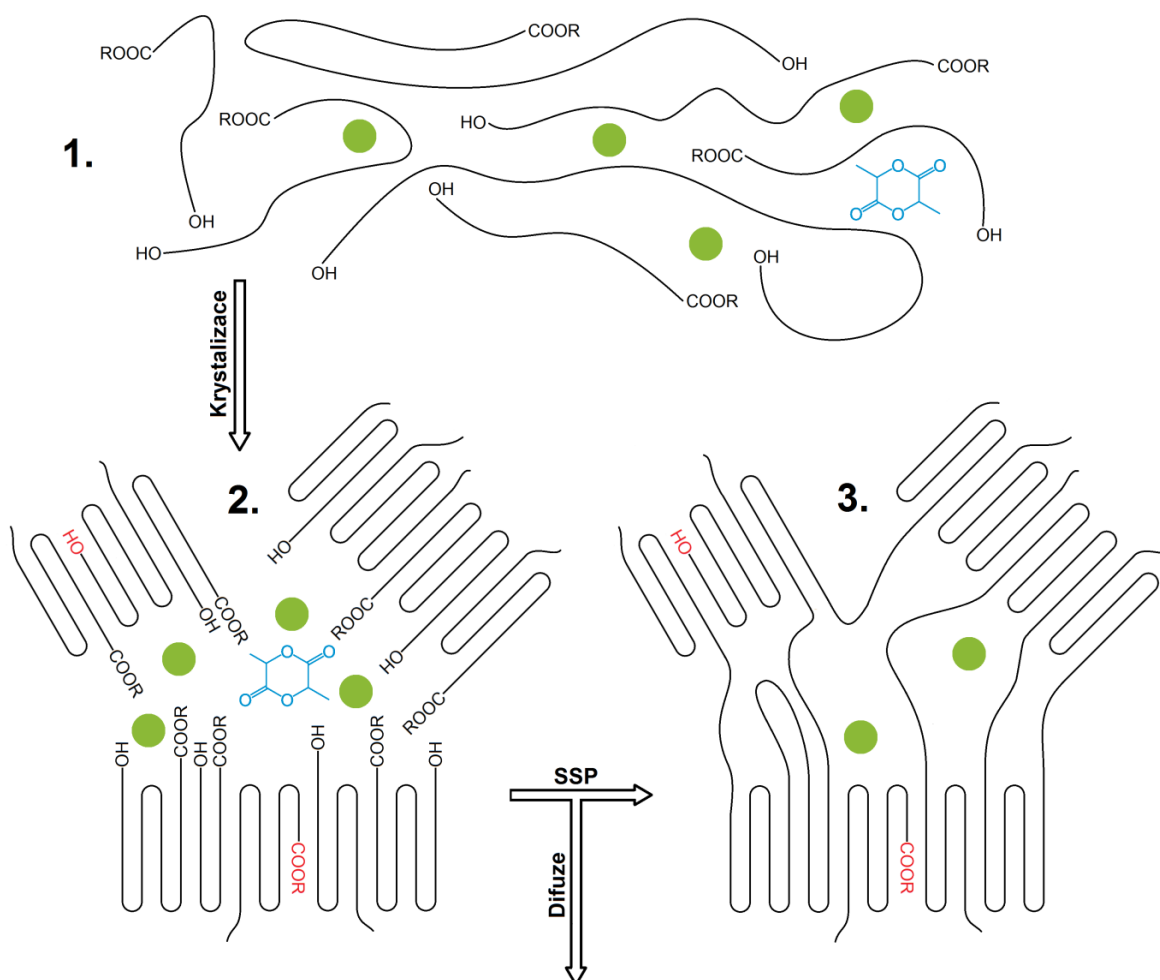
## 2.4 Alternativní způsoby výroby PLA - polykondenzace v pevné fázi

Výše popsaná soudobá technologie výroby PLA jasně ukazuje na složitost celého procesu. Jde patrně o jediný komerčně využívaný proces výroby polymeru, u kterého je výroba monomeru založená na jeho depolymeraci. Doposud byla v průmyslovém měřítku uplatněna jen jediná alternativa klasického laktidového procesu. Jde o azeotropickou roztokovou polykondenzaci, která je však vázána na využití vysoko vroucích aprotických rozpouštědel tvořících azeotropickou směs s vodou. Těmto požadavkům vyhoví jen aromatická rozpouštědla jako xyleny, chlorbenzeny a fenylethery [108]. Jejich využití je přes mnohé výhody tohoto procesu v rozporu se zásadami tzv. green chemistry. Velkou nadějí mezi tzv. alternativními „přímočarými“ postupy výroby PLA je polykondenzace v pevné fázi. Jde o metodu přímé polykondenzace, během které se molekulová hmotnost polymeru jen zvětšuje. Je tak v principu podobná přímé polykondenzaci v tavenině nebo azeotropické polymeraci. Přímou polykondenzací v tavenině sice lze dosáhnout dostatečných molekulových hmotností polymeru, avšak jen za cenu velmi dlouhých reakčních časů spojených s degradací polymeru, změnami zbarvení a nízkého výtěžku pro současnou tvorbu laktidu. Rztoková polymerace těmito neduhy netrpí a značně ulehčuje odvádění reakční vody pro výrazně nižší viskozitu reakční směsi. Neobejde se však bez problematických rozpouštědel a nutnosti jejich následné izolace a regenerace. Výhody obou procesů, tj. přímou polykondenzaci, práci bez rozpouštědel a potlačenou degradaci polymeru a tvorbu laktidů spojuje polymerace v pevné fázi (solid state polycondensation – SSP). Obecným zákonitostem SSP a uplatnění tohoto postupu pro přípravu vysokomolekulární polykyseliny mléčné bude věnována následující kapitola.

### 2.4.1 Základní poznatky polykondenzace v pevné fázi

Jako polymerace v pevné fázi je označován proces dodatečné úpravy (zvýšení) molekulové hmotnosti resp. viskozity taveniny polymeru. Jako taková je zařazena za předchozí polymeraci v tavenině, která pro své vlastnosti neumožňuje dosažení potřebného polymeračního stupně. Nejčastěji je SSP využívána u polymerů polykondenzačního typu, hlavně polyamidů a polyesterů. Metoda se nehodí pro všechny typy polymerů. Je nutné, aby polymer měl jistý obsah krystalické fáze s teplotou tání vyšší než je teplota nutná pro průběh žádané chemické reakce. U amorfních nebo nedostatečně krystalických polymerů metody nelze využít. SSP je vždy vedena mezi teplotou skelného přechodu a teplotou tání. Je proto žádoucí, aby rozdíl mezi těmito teplotami vytvářel dostatečně široké procesní okno. Hlavním postulovaným principem polymerace v pevné fázi mezi  $T_g$  a  $T_m$  je předpoklad průběhu reakce jen v amorfní části polymeru v mezikrystalovém prostoru. Možnost dosažení vyšších polymeračních stupňů než při prosté polykondenzaci v tavenině je dána vyloučením (zakoncentrováním) koncových skupin řetězců v amorfní fázi. Středové části řetězců dostatečné délky jsou „ukryty“ ve formě krystalické fáze. Lokální zvýšení koncentrace kondenzovatelných skupin v amorfní fázi zvyšuje pravděpodobnost další kondenzace. Pokud je v polymeru přítomen katalyzátor, je rovněž během krystalizace vypuzen do amorfní fáze. Krystalická fáze je pro omezenou vnitřní mobilitu méně náchylná k degradačním procesům. Ty při polymeraci v tavenině představují jeden z důvodů zastavení dalšího růstu polymeru. Předpokládá se, že mobilita konců řetězců v amorfní fázi je stejná jako v tavenině téže teploty [109]. Kondenzát je odstraňován difuzí k povrchu polymeru. Právě povrch (velikost částic)

během SSP je klíčovým faktorem ovlivňující celkovou rychlost. Odlišností oproti kondenzaci v tavenině je charakter povrchu ve styku s vnějším prostředím. Zatímco u kondenzace v tavenině se povrch mění a neustále obměňuje díky míchání, u SSP se neobměňuje a jeho velikost je konstantní. SSP se uskutečňuje v materiálu ve formě prášku nebo vláken. Proto je celková velikost povrchu během postkondenzace zpravidla mnohem vyšší, současně odpadá i nutnost míchání polymeru. Poly(kyselina mléčná) splňuje všechny podmínky pro úspěšnou SSP, proto bude další popis demonstrován na tomto polymeru.



**Obrázek 21** Schéma polykondenzace v pevné fázi poly(kyseliny mléčné)

1: amorfní prepolymer, 2: prepolymer po krystalizaci, 3: prepolymer po SSP,  $R = H$  nebo alkyl, zeleně katalyzátor, červeně inaktivní koncové skupiny, modře laktid

Samotnou polykondenzaci v pevné fázi lze rozdělit na několik částí schematicky znázorněných na obrázku 21. Prepolymer připravený vhodnou metodou, je podroben krystalizaci. U polykyseliny mléčné je volena tzv. studená krystalizace, která probíhá rychle a spontánně i bez přítomnosti nukleacních činidel. Polymer může být před krystalizací již upraven do formy vhodných částic, nebo je rozemílán až po krystalizaci. Druhá možnost se jeví z praktického hlediska schůdnější, kdy nedochází k agregaci částic před vývinem krystalické fáze. Druhým mezistupněm zobrazeným na ilustračním obrázku je prepolymer po krystalizaci. Během krystalizace dochází k lokálnímu nárůstu koncentrace koncových skupin v amorfní fázi. Současně můžou být některé koncové skupiny uzavřeny nebo stericky

bráněny krystalickou fází. Tyto skupiny jsou pak během SSP inaktivní. Jejich počet omezuje možné znásobení polymeračního stupně, které bývá u poly(kyseliny mléčné) do 10-20 násobku původního prepolymery. Různé koncové skupiny jsou rovněž odlišně náchylné k uvíznutí v krystalické fázi. Po krystalizaci proto dochází k lokální neekvivalenci konců. Tento problém může být korigován přidávkou telechelického prepolymery mající na obou koncích vhodné (do ekvivalence chybějící) funkční skupiny. Krystalizaci rovněž dochází k vyloučení přítomného laktidu do amorfni fáze. Jeho uplatnění jako monomeru je sporné a muselo by být podpořeno přítomností vhodného katalyzátoru. Odlišný je i samotný princip polymerace, tj. řetězové u laktidu a stupňové u polykondenzace prepolymery. Zapojení rovnovážně obsaženého laktidu (cca 3 %) do reakce proto nemůže vést k výrazným změnám molekulové hmotnosti polymeru. Laktid je zpravidla difuzí odstraněn stejně jako kondenzát. Zařazení SSP polymerace tak současně supluje stupeň devolatilizace u klasické výroby PLA. Vznik laktidu je obecně velkým problémem u alternativních výrob PLA. Prevencí mohou být vhodné podmínky, zejména nižší teplota reakce. Krystalizovaný polymer je podroben polykondenzaci v pevné fázi. Produkt kondenzace je odváděn difuzí do vnějšího prostředí, které je tvořeno vakuem nebo inertním plynem. Vnější prostředí ovlivňuje rychlost SSP. Experimentální výsledky ukazují na rychlejší průběh v proudu inertu [110]. Toto uspořádání je výhodnější z hlediska rovnoměrného přenosu tepla pomocí stripovacího plynu. Rovnoměrný ohřev za vakua lze dosáhnout jen přes stěnu reaktoru za cenu neustálého míchání prášku. Teplota ovlivňuje SSP díky závislosti mobility konců na teplotě, rychlosti difuze kondenzátu a jeho parciálního tlaku v reaktoru i rychlosti samotné chemické reakce. Její horní hranice leží těsně pod teplotou tání polymeru. Z praktického hlediska je omezena teplotou, kdy začíná nežádoucí agregace částic. Tato teplota je dána molekulovou hmotností prepolymery, obsahem a morfologií krystalické fáze. S rostoucí molekulovou hmotností polymeru během SSP roste i maximální možná teplota procesu. Krystalická fáze podléhá během relativně dlouhých reakčních časů postupnému vývoji k dokonaleji uspořádaným strukturám s vyšší teplotou tání [111]. Z tohoto důvodu je SSP většinou neisotermální proces. Vyšší krystalinitu polymeru nelze vnímat jen jako pozitivní efekt. Difuzní rychlost se vzrůstajícím podílem krystalické fáze klesá, což zásadně ovlivňuje celkovou rychlost SSP [112]. Katalýza SSP je v současnosti předmětem výzkumů, rychlost SSP zvyšuje většina homogenních katalyzátorů běžné polykondenzace v tavenině. Katalytický systém je pro svou neoddělitelnost obvykle stejný jako v předchozí přípravě oligomeru. Pokud je katalyzátor těkavou látkou, může během procesu také pomalu difundovat z polymeru, což se ve výsledku projeví vyšší termickou stabilitou připraveného polymeru.

## 2.4.2 Faktory ovlivňující rychlost SSP

Rychlost polykondenzace v pevné fázi je ovlivněna velkým počtem čistě chemických, ale také fyzikálních dějů. Heterogenní podstata pevné fáze semikrystalického polymeru i přechod kondenzátu z pevné do plynné fáze činí z popisu rychlost ovlivňujících faktorů komplexní problém. Existuje však řada obecně platných poznatků získaných na převážně jiných typech polymerů, než je PLA. Z velkého množství vlivů na celkovou rychlost SSP je zpravidla jeden dominující, který určuje celkovou rychlost procesu. Nalezení tohoto klíčového parametru je hlavní podmínkou pro správné pochopení SSP procesu pro daný typ polymeru. Mezi základní parametry mající obecně vliv na rychlost SSP patří:



- Kinetika chemické reakce
- Rychlost difuze produktu kondenzační reakce
- Rychlost difuze koncových skupin v amorfnní části polymeru
- Rychlost difuze kondenzátu z povrchu do plynné fáze

Tyto obecné faktory přímo i nepřímo ovlivňují podmínky SSP jako:

- Teplota SSP
- Katalýza
- Druh koncových skupin prepolymeru
- Molekulová hmotnost prepolymeru
- Velikost a tvar částic polymeru
- Složení a typ plynné fáze
- Morfologie a množství krystalické fáze

Zcela zásadní je zjištění, zdali je rychlost SSP ovlivněna kinetickými faktory nebo difuzními jevy. V případě, že je rychlost určujícím faktorem samotná chemická reakce, je celková rychlost silně závislá na teplotě, popřípadě přítomnosti katalyzátoru [113]. Kinetické řízení rychlosti SSP je u polyesterů méně časté. Jeho projevy mohou být markantnější v konečné fázi SSP, kdy dochází k vyčerpání reakce schopných koncových skupin. Současně je reakce bržděna difuzí koncových skupin. Naopak v počáteční fázi, kdy dochází k velkému počtu paralelně probíhajících reakcí, může být určujícím faktorem difuze kondenzátu polymerem k povrchu.

### 2.4.3 Vliv teploty na SSP

Teplota pozitivním způsobem ovlivňuje rychlost procesu. S teplotou roste jak rychlost chemické reakce, tak i rychlost všech difuzních jevů. Stoupá také tenze par kondenzátu v plynné fázi, což umožňuje snížit průtok nosného plynu nebo zvýšit účinnost (rychlost) odvádění kondenzátu vakuovým systémem. Teploty blízké teplotě tání vedou k dodatečným změnám ve struktuře krystalů ve smyslu zvyšování jejich pravidelnosti. Nedokonalost krystalické fáze je způsobena zejména poruchami způsobenými uvězněním konců řetězců. Ty jsou během rekrystalizace vypuzeny do amorfnní fáze, což pozitivně ovlivňuje dosažitelné výsledky SSP. Příliš vysoká teplota však zvyšuje rozsah procesů s vyšší aktivační energií. V případě poly(kyseliny mléčné) jde zejména o nežádoucí cyklizaci za vzniku laktidu. SSP u PLA probíhá zpravidla při teplotách 150-165 °C [114].

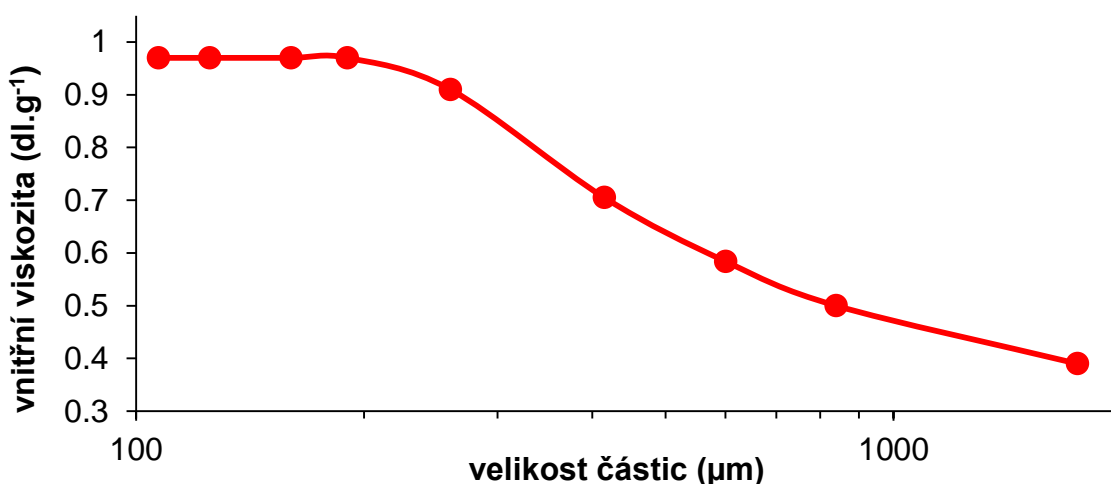
### 2.4.4 Vliv molekulové hmotnosti prepolymeru

Molekulová hmotnost potažmo počet konců prepolymeru ovlivňuje konečnou dosažitelnou molekulovou hmotnost po SSP i rychlost průběhu. Ačkoliv by při téže teplotě měla být reakční rychlost SSP vyšší než u reakce v tavenině v důsledku zakoncentrování koncových skupin v amorfnní fázi, je výsledná celková rychlost obdobná nebo i nižší. Rychlost reakce je z počátku skutečně vyšší, a to až do chvíle lokálního vyčerpání snadno přístupných koncových skupin. Další kondenzace je bržděna difuzí řetězců nesoucích zbylé koncové skupiny a celková reakční rychlost se snižuje. Molekulová hmotnost prepolymeru se projeví nepřímo ovlivněním morfologie krystalické fáze. U PLA je znám efekt, kdy polymer menšího

polymeračního stupně krystalizuje ochotněji za vzniku vyššího podílu krystalické fáze [94,115]. Takto vzniklé krystaly však obsahují velký počet poruch – imobilizovaných konců. Amorfni fáze je rovněž tvořena jen krátkými méně mobilními úseky polymeru. Difuze těchto konců v amorfni fázi je proto možná jen na malou vzdálenost a dochází tak rychle k lokálnímu vyčerpání reakce schopných konců. Výsledkem je, že při vyšší počáteční molekulové hmotnosti prepolymeru je dosažitelná vyšší koncová (asymptotická) molekulová hmotnost produktu SSP a naopak. Experimentálně zjištěné optimum molekulové hmotnosti prepolymeru pro dosažení maxima molekulové hmotnosti produktu po SSP je  $18\text{--}20 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  [116].

#### 2.4.5 Velikost a tvar částic prepolymeru

Jelikož je SSP založena na difuzních jevech zahrnujících také difuzi produktu kondenzace částic k povrchu a z povrchu do okolí, má geometrie částic podstatný vliv na difuzní rychlost. Velikost částic určuje, zdali bude rozhodujícím faktorem určujícím celkovou rychlost kinetika samotné kondenzace nebo odstraňování kondenzátu difuzí. Přechod z kinetické do difuzní oblasti v závislosti na velikosti částic dobře ilustruje závislost vnitřní viskozity PETP na velikosti částic během SSP. Rychlost je v tomto případě na velikosti částic nezávislá (řízená jen kineticky) pro částice  $d < 200 \text{ } \mu\text{m}$ .



**Obrázek 21** Závislost vnitřní viskozity PETP po SSP na velikosti částic, dle [117]  
(počáteční vnitřní viskozita  $0,35 \text{ dl} \cdot \text{g}^{-1}$ , teplota 5 h, reakční teplota  $230 \text{ } ^\circ\text{C}$ , proud  $\text{N}_2$ ),

V případě, že je SSP řízená difuzně, vzniká v částici gradient koncentrace kondenzátu. Jeho přítomnost má vliv na dosahovaný rovnovážný polymerační stupeň. Bylo zjištěno, že při polykondenzaci kyseliny mléčné v tavenině je další růst podmíněn právě obsahem rovnovážné vody [118]. Ta rovněž z taveniny pomalu difunduje do vnějšího prostředí a tím určuje rychlost další kondenzace. Jelikož je tavenina zpravidla míchaná, je obsah vody v celém objemu taveniny stejný. Při polykondenzaci v pevné fázi je však koncentrace proměnná. Nejvyšší je ve středu částice a postupně se snižuje ve směru k vnějšímu povrchu. Tento gradient koncentrace vytváří rovněž gradient molekulových hmotností. Výsledkem je zvětšení polydisperzity polymeru při volbě nevhodně velkých částic. SSP řízená kinetikou

difuze je proto nežádoucí. Efekt lze potlačit využitím dostatečně malých částic. Ty by měly mít současně uniformní velikost, zaručující homogenní průběh procesu ve všech částicích.

#### 2.4.6 Katalýza SSP

Rychlost i dosahované výsledky SSP u poly(kyseliny mléčné) i jiných polymerů kondenzačního typu silně ovlivňuje přítomnost katalyzátorů. Využití autokatalýzy je pro sílu kyseliny mléčné v první fázi oligomerace možné. Přímá nekatalyzovaná kondenzace zpravidla umožní přípravu prepolymery o molekulové hmotnosti do  $1 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . I při zajištění dobrých podmínek polykondenzace jsou však reakční časy potřebné k dosažení tohoto výsledku příliš dlouhé – v řádu desítek hodin [123]. S prodlužováním kondenzační fáze v tavenině polymeru roste i rozsah degradačních reakcí a racemizace produktu. Je proto vhodné využít vhodné katalýzy. Pro praktickou neoddělitelnost katalyzátoru z přípravy oligomeru je nutné, aby byl katalyzátor současně vhodný i pro následnou polykondenzaci v pevné fázi. Zatímco polykondenzaci v tavenině lze katalyzovat všemi známými katalyzátory z řady anorganických i organických kyselin, solemi kovů jako Sn, Zn, Sb, Pb aj., SSP vyžaduje optimálně katalýzu malou, dobře difundující molekulou, ideálně „rozpustnou“ v amorfní fázi polymeru. Výběr je tak zúžen na některé anorganické (bezvodé) kyseliny jako  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a silné organické kyseliny. Nejčastěji je pro katalýzu SSP PLA v literatuře zmiňována p-toluensulfonová kyselina (pTSA) [124]. Katalýza solemi kovů (zejména cínu) vede současně k zvýšení rychlosti tvorby laktidu. Jeho difuzí do plynné fáze dochází k podstatnému snížení výtěžku SSP. Molekula katalyzátoru by měla mít co možná nejmenší molekulovou hmotnost a z ní plynoucí vysokou difusivitu v polymeru. Z tohoto hlediska se jeví jako ideální kyselina methylen-sulfonová (MSA). U této kyseliny byl silný pozitivní vliv na rychlost SSP potvrzen několika autory, současně prakticky nedochází k tvorbě laktidu [125,126]. U silných anorganických i organických kyselin je však problematický jejich zůstatek v polymeru, což vede ke snížené termické i hydrolytické stabilitě polymeru. U pTSA je známo, že dokáže katalyzovat hydrolytickou degradaci polyesterů i vlivem vzdušné vlhkosti za běžné teploty [45]. Vůbec nejčastěji je v dostupné literatuře zmíněna katalytická ekvimolární směs pTSA s  $\text{SnCl}_2$ . Je využívána hlavně pro pozitivní vliv na rychlost přípravy oligomeru se sníženou rychlostí barevných změn (žloutnutí) oligomeru. Efekt je vysvětlován koordinací pTSA na jeden z ne vazebných párů  $\text{SnCl}_2$  a z ní plynoucí změnu mechanismu katalytického působení, které je selektivnější pro kondenzaci [127]. Z hlediska urychlení celého procesu oligomerace je popsán také vliv nekonvenčních energetických polí. Polykondenzační reakce probíhají mnohem rychleji, pokud je směs zahřívána mikrovlnným polem. Výsledkem je zkrácení reakčních časů z řádu hodin na desítky minut. I když nejde o katalýzu v chemickém slova smyslu, může ji využití mikrovlnné techniky ohřevu teoreticky nahradit [128].

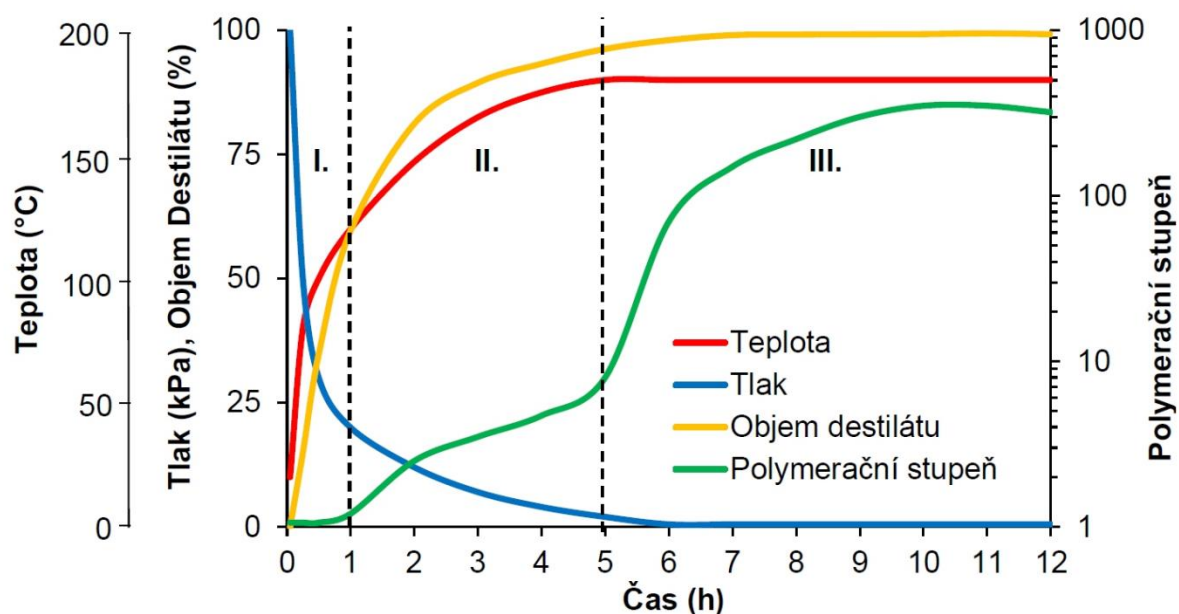
#### 2.4.7 Příprava prepolymery kyseliny mléčné pro SSP

Polymerace v pevné fázi je poslední stupeň v přípravě vysokomolekulární poly(kyseliny mléčné). Laboratorní syntéza potřebného prepolymery zahrnuje další kroky mající svá specifika. Vstupní surovinou je komerčně dostupná kyselina mléčná jako 80-90% vodný roztok. Na čistotu kyseliny jsou kladeny požadavky popsané v kapitole 2.1.3. Jelikož je SSP založena na krystalizaci, musí být kyselina rovněž stereochemicky čistá. Postup

získání prepolymeru lze rozdělit teoreticky do několika dílčích kroků, mezi kterými však není jasně definovatelný přechod. Kyselina se nejprve dehydratuje na teoreticky 100% kyselinu. Výsledkem dehydratace je hlavně směs monomerní kyseliny a dimeru. Následuje oligomerace kyseliny. Ta probíhá obvykle autokatalyticky za postupně snižovaného tlaku v aparatuře a současného růstu teploty varu směsi. Ve chvíli, kdy při zvoleném konečném tlaku dosáhne teplota varu oligomeru zvolené mezní hodnoty, započiná pomyslně poslední a nejdélší fáze polykondenzace v tavenině. Před začátkem polykondenzace v tavenině je dávkován katalyzátor [124]. Jeho přítomnost od samého začátku procesu je nežádoucí z důvodu omezení degradačních reakcí. Je třeba volit takové podmínky přípravy prepolymeru, aby byl vystaven vysokým teplotám po co možná nejkratší možnou dobu. Z důvodu prevence vzniku a ztráty laktidu jeho destilací nesmí maximální teplota během celé přípravy přesáhnout cca 185 °C. K zajištění dostatečné rychlosti polykondenzace v tavenině je nutné udržovat v aparatuře tlak ve stovkách Pa nebo i nižší. Při takto nízkém tlaku již ze směsi destiluje laktid. Aby nedocházelo ke ztrátám a snižování výtěžku, musí být aparatura vybavena parciálním chladičem zajišťujícím reflux laktidu bez současné kondenzace vody. Podmínky jednotlivých fází v syntéze PLA nízké molekulové hmotnosti shrnuje následující tabulka.

**Tabulka 8** Vybrané podmínky přípravy nízkomolekulárního PLA pro následnou SSP

	<b>Zdroj</b>	<b>[129]</b>	<b>[130]</b>	<b>[124]</b>	<b>[125]</b>	<b>[111]</b>	<b>[131]</b>
<b>Dehydratace</b>	<b>teplota (C°)</b>	110-130	130	140	160	130	150
	<b>tlak (kPa)</b>	100-20	100-10	3	15	100-1	100-1
	<b>čas (min)</b>	30	180	130	240	120	120
<b>Oligomerace</b>	<b>teplota (C°)</b>	130-190	130	160	-	150	150
	<b>tlak (kPa)</b>	20-4	10-1	0,25-0,4	-	1-0,3	1-0,001
	<b>čas (min)</b>	30	180	120	-	120	120
<b>Polymerace v tavenině</b>	<b>teplota (C°)</b>	190	160	175	175	180	180
	<b>tlak (kPa)</b>	4	1	0,2	15	0,3-0,2	0,001
	<b>čas (min)</b>	300	360	240	1080	240	360
<b>Katalyzátor</b>	<b>molární poměr</b>	MSA	SnCl <sub>2</sub>	1:1 pTSA	MSA	1:1 pTSA	1:1 pTSA
	<b>% mol vůči LA</b>	0,28	0,22	+SnCl <sub>2</sub> 0,192	0,47	+SnCl <sub>2</sub> 0,29	+SnCl <sub>2</sub> 0,20
<b>Mw · 10<sup>3</sup></b>	<b>(g.mol<sup>-1</sup>)</b>	32,3	14,2	26,7	17,2	21,3	21,0
<b>PDI</b>	<b>-</b>	1,90	2,04	-	1,60	-	1,38
<b>Krystalinita</b>	<b>(%)</b>	39,0	42,4	-	42,0	46,0	45,9

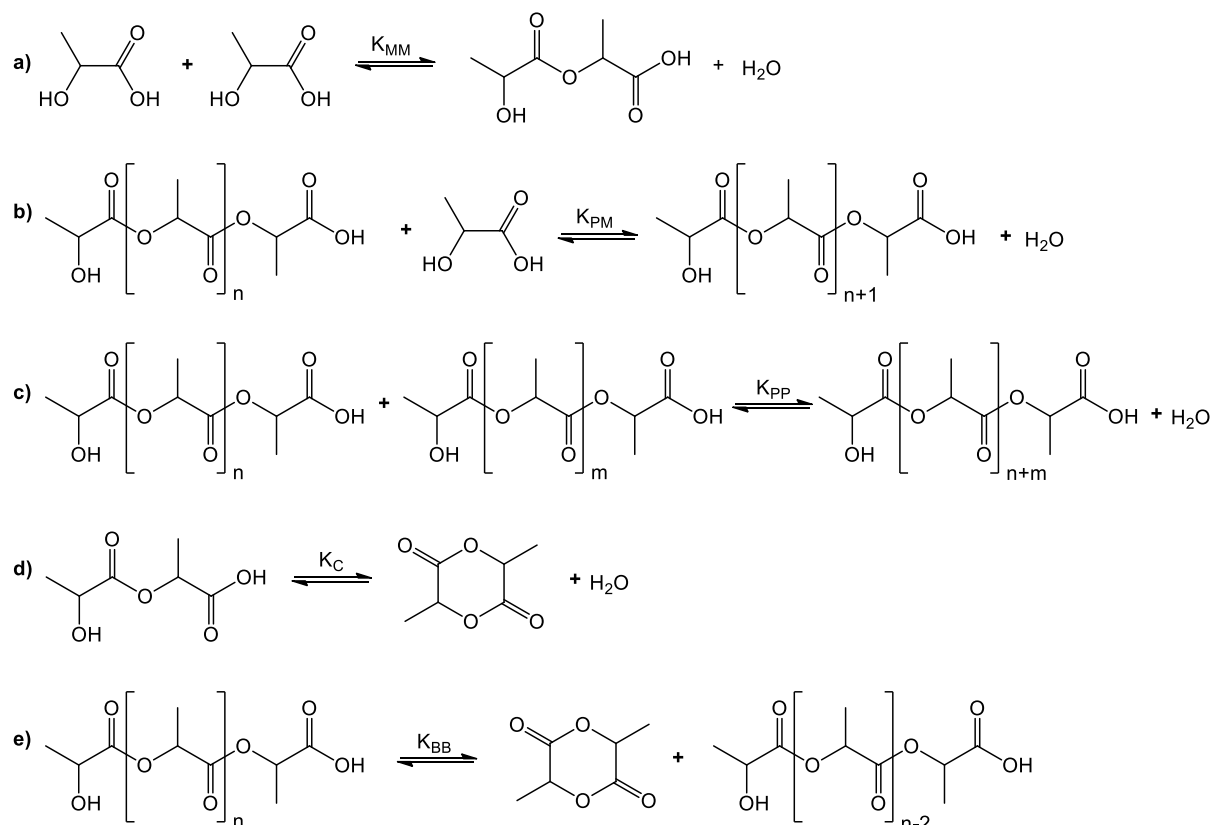


**Obrázek 22** Ilustrativní průběh dehydratační, oligomerační a polykondenzační fáze polymerace LA. V prvních dvou fázích autokatalýza, třetí fáze začíná přidávkou katalyzátoru v  $t=5$  h

Prepolymer s dostatečným středním polymeračním stupněm zpravidla přesahujícím 200 je dále rozmělněn na částice vhodné velikosti. V laboratorních podmínkách je rozměr a distribuce velikostí částic omezena síťováním a nepřesahuje střední rozměr 1 mm. Takto získaný polymerní prášek je podroben studené krystalizaci za vhodných podmínek. Nejčastěji je volena teplota maximální rychlosti krystalizace při 105-110 °C s délkou krystalizace 15-120 minut [114].

## 2.4.8 Základní reakce syntézy prepolymerů kyseliny mléčné

Potřebné podmínky nutné k přípravě prepolymerů přímou polykondenzací kyseliny mléčné jsou předurčeny sledem současně přítomných reakcí. U PLA dochází vždy ke kompetici přímé polykondenzace a zpětné cyklizace. Z praktického hlediska je také nutné zabránit ztrátám volné kyseliny její destilací v první fázi, kdy je kyselina přítomna ve velkém množství. Výčet základních reakcí v systému LA – dimer – oligomer – laktid – voda ilustruje reakční schéma:



**Obrázek 23** Dominantní reakce během polykondenzace kyseliny mléčné: a) dimerace LA, b) kondenzace LA s oligomerem, c) kondenzace oligomerů, d) cyklizace dimeru, e) zpětná cyklizace oligomeru (back-biting)

Pro veškeré reakce je charakteristický jejich rovnovážný charakter, a to jak co do směru průběhu, tak i mezi jednotlivými reakce navzájem. Dopředné reakce jsou charakterizovány rovnovážnými konstantami  $K_{MM}$ ,  $K_{PM}$ ,  $K_{PP}$  a cyklizační  $K_C$  a  $K_{BB}$  [118].

Rovnovážné konstanty lze definovat pomocí molárních koncentrací složek systému jako:

$$\text{a) kondenzace dvou monomerů} \quad K_{MM} = \frac{[\text{Dimer}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{LA}]^2} \quad (1)$$

$$\text{b) kondenzace monomeru s oligomerem} \quad K_{MP} = \frac{[\text{Oligo}_{+1}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Oligo} \cdot \text{LA}]} \quad (2)$$

$$\text{c) kondenzace oligomerů} \quad K_{PP} = \frac{[\text{Oligo}_{n+m}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Oligo}_n] \cdot [\text{Oligo}_m]} \quad (3)$$

$$\text{d) cyklizace dimeru} \quad K_C = \frac{[\text{Laktid}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Dimer}]} \quad (4)$$

$$\text{e) back-biting} \quad K_{BB} = \frac{[\text{Laktid}] \cdot [\text{Oligo}_{-2}]}{[\text{Oligo}]} \quad (5)$$

Velikost rovnovážných konstant klesá v pořadí:  $K_{MM} > K_{PM} > K_{PP} > K_C > K_{BB}$ . V prvních fázích reakce, kdy je přítomen monomer, je polydisperzita odchýlena k nižším hodnotám ve srovnání s teoretickými. Pravděpodobnost reakce monomeru s monomerem i s oligomerem je vyšší než kondenzace koncových skupin dvou oligomerů. Obdobně byla potvrzena i vyšší pravděpodobnost cyklizace dimeru v porovnání s back-bitingem. Oligomerační fáze v přípravě prepolymery je charakteristická postupným snižováním tlaku a zvyšováním teploty v reaktoru. Tyto změny musí mít časový průběh s ohledem na rychlost reakcí, aby nedocházelo ke vzniku podmínek vhodných k destilaci volné kyseliny ve chvíli, kdy je ještě přítomna. Nejvyšší rovnovážná koncentrace laktidu v reakční směsi je shodná s maximem obsahu lineárního dimeru. Teoreticky existuje možnost přímé cyklizace dimeru na laktid. Využití přímé cyklizace dimeru pro výrobu laktidu je však znemožněno současnou přítomností většího množství vody v první fázi kondenzace. Ta zapříčiňuje preferenci kondenzace na vyšší lineární oligomery namísto cyklizace pro  $K_{MP}$  a  $K_{PP} > K_C$  při daných podmínkách. Laktid přítomný v pozdějších fázích oligomerace nebo polykondenzace v tavenině vzniká zpětnou cyklizací konců řetězců. Velikost rovnovážných konstant  $K_{PP}$  a  $K_{BB}$  roste se snižujícím se množstvím vody v systému. Závislost rovnovážné konstanty zpětné cyklizace  $K_{BB}$  na obsahu vody je strmější. Při teplotě 150 °C a obsahu rovnovážné vody v tavenině 8,6 % mol mají konstanty přibližné hodnoty:  $K_{MM} = 0,35$ ,  $K_{PP} = 0,275$  a  $K_C = 0,01$ . Konstanty jsou prakticky nezávislé na teplotě [118]. Při vysokých konverzích (málo vody v systému) a v závislosti na podmínkách (odstraňování laktidu) se rychlost růstu řetězců může vyrovnat jejich odbourávání, popř. je cyklizace dominantní reakcí probíhající do vyčerpání polymeru. Aby bylo možné dosáhnout potřebné molekulové hmotnosti prepolymery, musí podmínky v reaktoru zabránit tvorbě laktidu. Řešení může být preventivního charakteru, tj. práce za nižší teploty popř. vyššího tlaku. Alternativní možností je zabránění úniku rovnovážného laktidu z reakční směsi, zajištěním jeho refluxu.

## 2.4.9 Praktické výsledky SSP PLA

Krystalizovaný prepolymer ve formě prášku je postkondenzací SSP převeden na vysokomolekulární produkt. V laboratorním i průmyslovém měřítku je SSP založena zpravidla na pouhém statickém zahřívání prepolymeru v proudu inertního plynu nebo za vakua. Délka SSP se může značně lišit podle velikosti částic. Molekulová hmotnost roste z počátku takřka lineárně s následným dosažením maxima. Dalším prodlužování molekulová hmotnost pomalu klesá kvůli degradačním pochodům. Obvyklý čas postkondenzace nepřesahuje 30 h při teplotách 150-165 °C. Podmínky a dosažitelné výsledky SSP u prepolymerů PLA shrnuje následující tabulka:

**Tabulka 9** Podmínky a výsledky SSP prepolymeru kyseliny mléčné

	Zdroj	[131]	[132]	[133]	[111]	[110]
<b>Prepolymer</b>	<b>M<sub>w</sub> (kg.mol<sup>-1</sup>)</b>	21	13	35	21	28
	<b>PDI</b>	1,38	1,9	1,5	-	1,9
	<b>krystal. (°C/min)</b>	110/120	105/60	150/60	70/60	105/60
	<b>krystalinita</b>	42	53	67	48	30
<b>Podmínky SSP</b>	<b>velikost částic (mm)</b>	1-1,5	-	0,15	0,4-0,5	0,1-0,2
	<b>Čas (h)</b>	10	20	30	20	20
	<b>teplota (°C)</b>	150	150	130-160	150-160	155
	<b>prostředí</b>	vakuum	vakuum 65 Pa	vakuum 65 Pa	N <sub>2</sub> 0,04 dm <sup>3</sup> . g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>	N <sub>2</sub> 1 dm <sup>3</sup> . min <sup>-1</sup>
<b>Polymer po SSP</b>	<b>M<sub>w</sub> (kg.mol<sup>-1</sup>)</b>	138	320	202	211	122
	<b>PDI</b>	1,48	3,4	3,3	-	1,6
	<b>Znásobení M<sub>w</sub></b>	6,6	24,6	7,8	10,0	4,3

Zajímavé je využití SSP pro přípravu nanokompozitů PLA. Příprava nanokompozitů prostým mísením s polymerem naráží na vysokou viskozitu taveniny a nemožnost dosažení potřebné homogenity částic. V tomto případě lze nanokompozit připravit polymerací monomerů ve směsi s nanoplňivem. U PLA není možné touto metodou připravit nanokompozitní materiál o dostatečné molekulové hmotnosti pro vysokou citlivost systému laktid – iniciátor na nečistoty. Minerální nanoplňiva pro svůj velký specifický a obvykle i funkcionalizovaný povrch polymeraci do vysokého polymeračního stupně znemožňují. Příprava vysokomolekulárního nanokompozitu PLA je uskutečnitelná pomocí SSP, která je na přítomnost partikulárního materiálu z principu necitlivá. Plnivo může být snadno a homogenně rozptýleno do mnohem méně viskózní taveniny prepolymeru ještě před krystalizací a následnou SSP [131]. V pevné fázi již k odměsení či aglomeraci částic dojít nemůže.



## 2.5 Alternativní způsoby výroby PLA - alkyllaktáty jako monomer

Samotná kyselina mléčná nemusí být jediným monomerem pro přípravu PLA polymerů. Kyselina mléčná je pro své fyzikální a chemické vlastnosti komplikovaným monomerem zejména pro obtížný způsob purifikace, který se výrazně projevuje na ceně vstupní suroviny i připravených polymerů, jak bylo popsáno v předešlých kapitolách. Jako velmi perspektivní alternativa se jeví využití alkylesterů kyseliny mléčné jako základního prekursoru pro syntézu většiny derivátů kyseliny mléčné včetně polymerů. Obecně lze s alkyllaktáty nakládat podobně jako se samotnou kyselinou. Ve všech procesech je však esterifikace nahrazena transesterifikací za současného uvolnění příslušného alkoholu namísto vody, jako tomu je u kyseliny mléčné. Získaná výhoda je v možnosti snadné purifikace esterů na potřebnou čistotu destilací a možnost práce ve zcela bezvodém prostředí. Estery jsou rovněž zcela čistou surovinou na rozdíl od kyseliny mléčné, která je dodávána jako 80-90% vodný roztok.

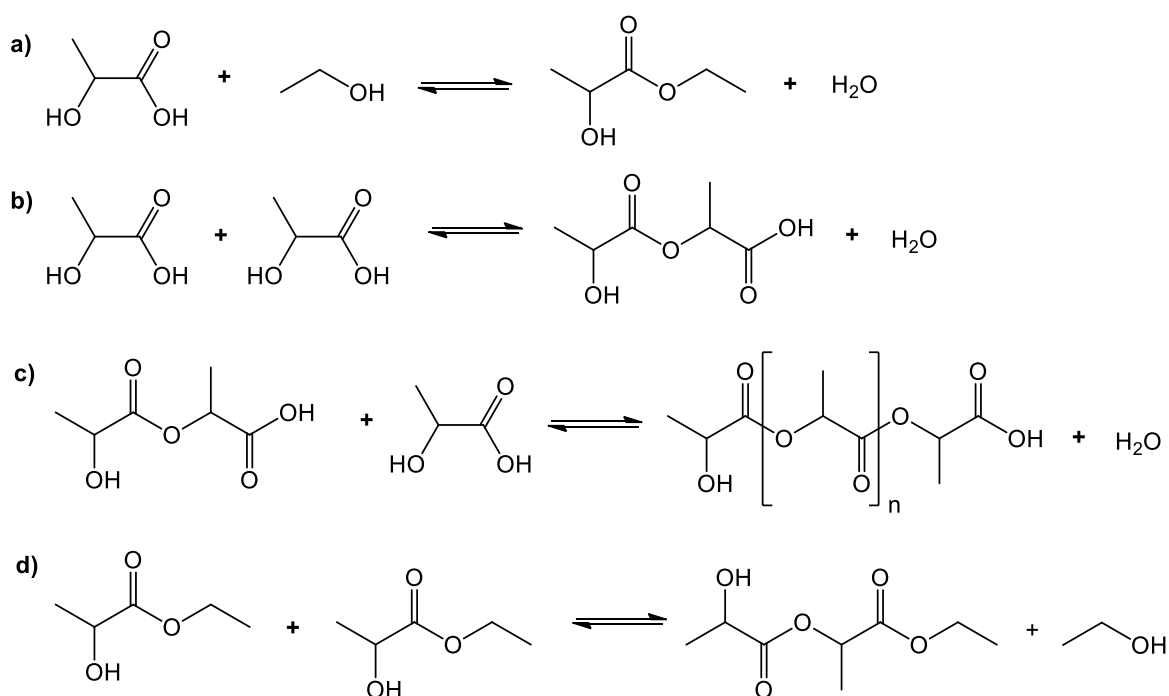
### 2.5.1 Alkylestery kyseliny mléčné

Estery kyseliny mléčné se v současnosti začínají prosazovat hlavně jako ekologická rozpouštědla s vysokým potenciálem nahradit celou řadu rozpouštědel dnes využívaných. Vlastnosti jednotlivých esterů se liší dle příslušného alkylu a mohou tak samostatně nebo ve směsích pokrýt celou škálu potřebných rozpouštěcích vlastností od polárních až po takřka nepolární rozpouštědla [132]. Společným znakem je relativně malá těkavost a z ní plynoucí nízká emise do pracovního prostředí odparem. Polarita nejčastěji používaných esterů klesá v řadě metyl < ethyl < isopropyl < buthyl < 2-ethylhexyllaktát. První dva uvedené jsou zcela mísitelné s vodou a mohou proto najít uplatnění v bytové chemii a nátěrových hmotách. Potenciálně nejdůležitější sloučeninou je ethylester kyseliny mléčné. Tato netoxická a biodegradovatelná látka může být vyráběna zcela z obnovitelných zdrojů esterifikací bioetanolu s LA. Přímá esterifikace surové kyseliny mléčné etanolem je jednou z metod využívaných při získávání čisté kyseliny mléčné. Ester je následně přečištěn destilací, což umožňuje jeho malá reaktivita i vyšší těkavost v porovnání s LA. Hydrolýzou esteru je získána čistá LA [135]. Možnost přímého využití ethyllaktátu jako základní suroviny pro přípravu PLA dělá z tohoto esteru vysoce perspektivní komoditu. Jeho velkokapacitní průmyslová výroba stále čeká na nalezení vhodného postupu výroby.

### 2.5.2 Výroba ethylesteru kyseliny mléčné

Výroba ethyllaktátu (EtLA) ve velkokapacitním měřítku se potýká s problémy plynoucí z vlastností kyseliny mléčné i samotného esteru. Syntéza naráží hlavně na autooligomeraci kyseliny mléčné v netěkavé oligomery. Nevhodné pořadí těkavosti složek esterifikační směsi, ethanol–kyselina mléčná. Vznikající ethyllaktát je méně těkavý jak ethanol i voda vznikající reakcí. Produkt je proto při destilaci ztracen s destilačním zbytkem, tj. spolu s oligomery. Pro jeho získání musí být použito další destilační zařízení. Ethyllaktát tvoří s vodou azeotropickou směs a dochází tak jeho k ztrátě spolu s destilovanou vodou. Ztráta není zanedbatelná pro nepříznivé složení azeotropu obsahujícího cca 30 % ethyllaktátu ve vodě [121]. Rovněž samotný ethyllaktát může v přítomnosti katalyzátorů oligomerovat na netěkavé oligoestery. Při využití kontinuálně pracujících technologií zpracovávajících

surovou kyselinu mléčnou dochází k problémům s akumulací obsažených nečistot ve zbytku netěkavých oligomerů. V ideálním případě by měl být připravený ethyllaktát bezvodý. Zbytková voda obsažená v esteru způsobuje z dlouhodobého hlediska nestabilitu, kdy hydrolyzou esteru vodou vzniká kyselina mléčná. Ta může být příčinou korozivity takového esteru např. při aplikaci jako odmašťovacího prostředku k čištění obrobků od řezných emulzí. Pro použití esteru v polymerní chemii je obsah vody rovněž nežádoucí. V minulosti bylo navrženo několik způsobů vsádkové, semikontinuální i kontinuální výroby ethyllaktátu, žádný ze způsobů však neřeší všechny komplikace najednou. Popřípadě je výrobní technologie značně složitá, což se projevuje negativně na ceně produktu. Základní chemické děje při přímé esterifikaci zobrazuje následující schéma:

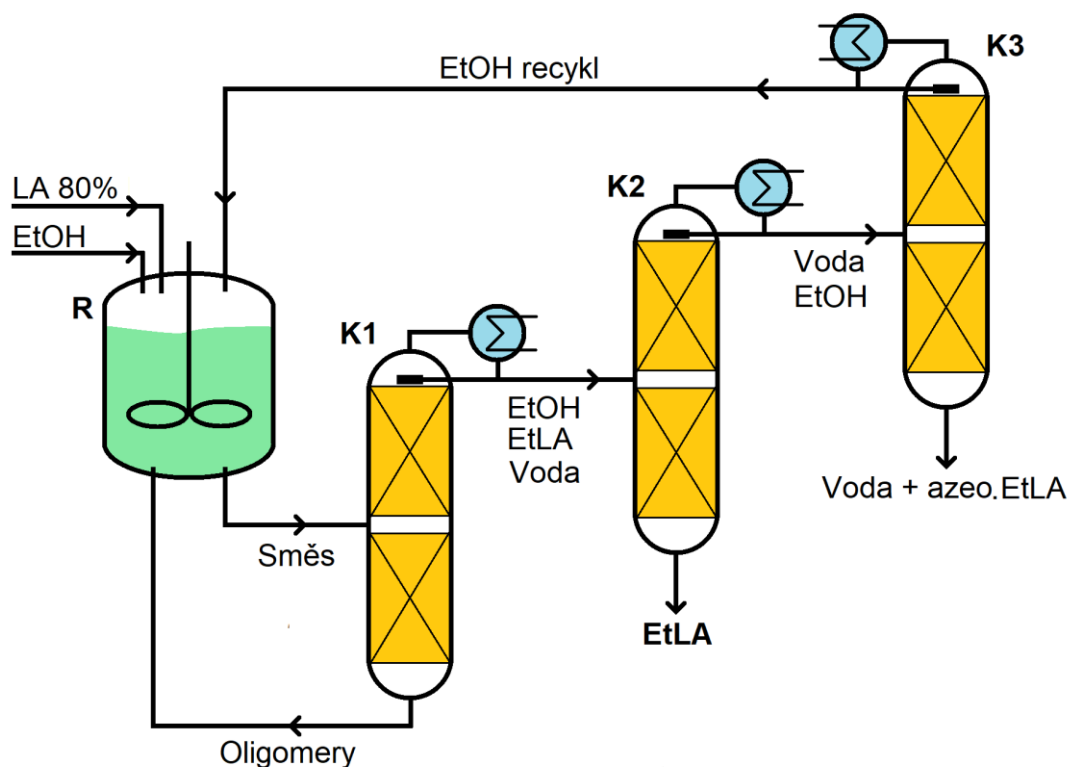


**Obrázek 24** Základní reakční schéma přímé esterifikace kyseliny mléčné ethanolem: a) esterifikace LA ethanolem, b) dimerace LA, c) oligomerace LA, d) dimerace EtLA

### 2.5.3 Klasická výroba EtLA

Klasický způsob kontinuální výroby EtLA je založen na prosté esterifikaci vodného roztoku kyseliny mléčné ethanolem za přítomnosti vhodného katalyzátoru, nejčastěji  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Esterifikační směs je kontinuálně dělena na systému tří destilačních kolon. V první koloně (K1) jsou odděleny netěkavé oligomery LA, oligoestery EtLA a katalyzátor. Tyto složky jsou odváděny zpět do reaktoru. Ve druhé koloně (K2) je směs těkavých složek směsi, tj. ethanolu, EtLA a vody rozdělena na ethyllaktát a směs vody a ethanolu. Ta je ve třetí koloně (K3) separována na vodu a ethanol. Voda je ze systému odváděna, ethanol recyklován zpět do reaktoru. Z důvodu posunutí chemické rovnováhy esterifikace je využíván několikanásobný molární přebytek ethanolu v esterifikační směsi, a to zpravidla v molárním poměru vůči LA rovném dvou až pětinasobku [109]. Recirkulované množství ethanolu tak tvoří podstatný materiálový tok a na jeho redestilaci připadá velký podíl energetické spotřeby procesu. Nevýhodou je také ztráta části produktu ve formě azeotropu s vodou. Velikost ztráty je

závislá na koncentraci vstupní kyseliny mléčné. Pro běžnou koncentraci 80 % jde o 14,7 % z teoreticky vzniklého množství ethyllaktátu. V reaktoru se zakoncentrovávají nečistoty obsažené v kyselině mléčné. Chod zařízení je tak nutné po čase přerušit a nečistoty spolu se směsí v reaktoru vypustit. Z ekonomického hlediska tak není tento způsob výroby vhodný pro esterifikaci málo čisté kyseliny mléčné.

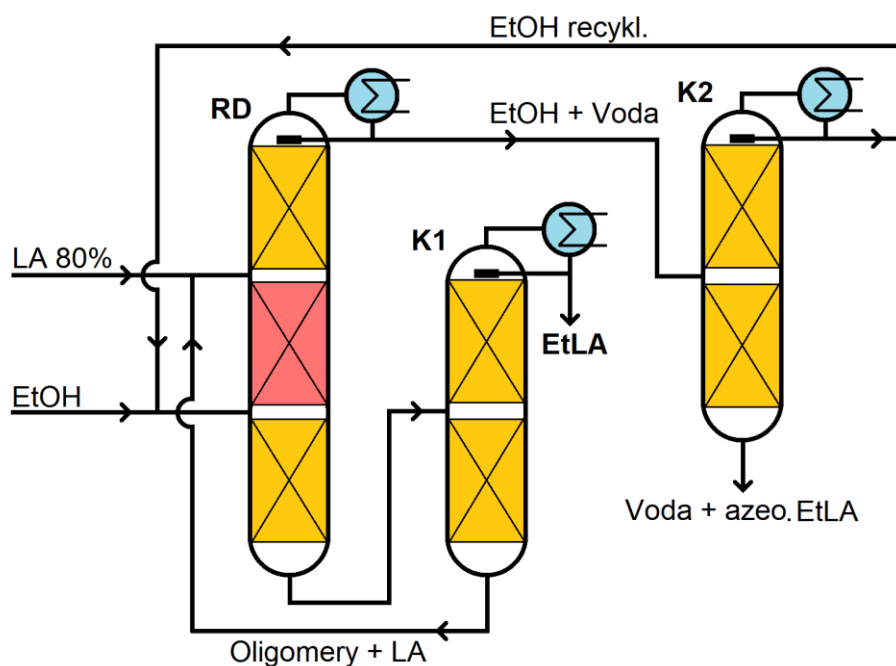


**Obrázek 25** Schéma „klasické“ kontinuální výroby ethyllaktátu tříkolonovým způsobem, upraveno dle [109]

#### 2.5.4 Výroba EtLA pomocí reaktivní destilace

Reaktivní destilace (katalytická destilace) je integrovaný způsob výroby, kdy se místo v reaktoru chemická reakce i následná separace produktů uskutečňuje přímo v destilační koloně. Reakce se uskuteční v tzv. reaktivní zóně kolony, ve které je umístěn pevný katalyzátor reakce, jehož polohou je reaktivní zóna jasně vymezena. Nad i pod reaktivní zónou jsou klasické obohacovací respektive ochuzovací části reaktivní kolony (RD) zajišťující separaci složek reakční směsi. Nástřik surovin probíhá nad a pod reaktivní zónou. Těkavější složka nastříkovaná pod reaktivní zónou se destiluje směrem vzhůru, kde se setkává s méně těkavou složkou nastříkovanou nad reaktivní zónou, která naopak sestupuje směrem dolů [119]. V případě výroby EtLA je nad reaktivní zónou nastříkována kyselina mléčná a pod reaktivní zónou ethanol. Vzniklý ethyllaktát jako méně těkavá složka sestupuje reaktivní zónou směrem dolů do vařáku. Voda vzniklá během esterifikace i voda obsažená ve vstupní kyselině mléčné postupuje směrem vzhůru spolu s nadstechimetrovým popř. nezreagovaným ethanolem. Kontinuální oddělování jedné z rovnovážných složek vede k posunutí rovnováhy směrem k ethyllaktátu. Ethyllaktát sestupující přes místo nástřiku ethanolu, tedy místem s lokálním přebytkem ethanolu nemá proto tendenci oligomerovat.

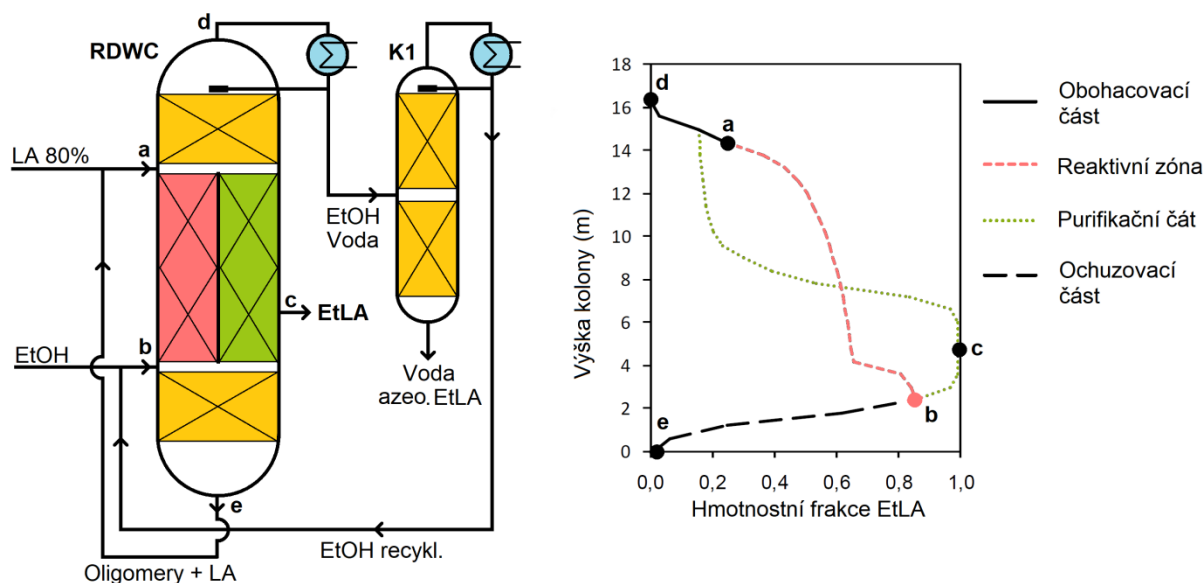
Obdobně oligomerní formy kyseliny mléčné vzniklé během reakce nebo již obsažené ve vstupní kyselině jsou zde částečně transesterifikovány na ethyllaktát. Nicméně k další oligomeraci dochází i dále ve vařáku, proto není produktem přímo čistý ethyllaktát, ale jsou přítomny i netěkavé oligomery [120]. K získání čistého produktu je potřeba zařadit další kolonu (K1) oddělující netěkavé oligomery pro možnost zpětného nástřiku spolu s kyselinou. V případě použití molárního přebytku alkoholu i kolonu k separaci a recyklu nadstechiometrického ethanolu a reakční vody (K2). Vůči klasickému způsobu výroby je tak reaktivní destilace zjednodušena o použití jedné kolony a samostatného reaktoru, což přináší úsporu při budování produkční jednotky. Celková zadrž materiálu v technologii je menší, čímž jsou redukovány ztráty při odstavení výroby z důvodu odvádění nečistot. Tento způsob výroby však neodstraňuje problém se vznikajícím azeotropem vody a EtLA.



**Obrázek 26** Technologie výroby ethyllaktátu reaktivní destilací, upraveno dle [119]

Dalším zvyšováním stupně integrace jednotkových operací výroby ethyllaktátu bylo navrženo zařízení integrující ve své struktuře i kolonu K1 z obrázku 19. Vzniklá reaktivní destilace s dělenou kolonou (Reactive Divided Wall Column) přináší další výhody z hlediska ekonomiky provozu zařízení. RDWC jednotka obsahuje shodně reaktivní katalytickou zónu, společnou obohacovací a ochuzovací část a „vnořenou“ kolonu souběžnou s reaktivní zónou, od které je oddělena přepážkou. Zde dochází ke konečné purifikaci ethyllaktátu, s funkcí separace ethanolu, vody a oligomerního podílu. Výstup čistého produktu je ve spodních patrech purifikační části, kde je koncentrace ethyllaktátu maximální. Výhoda použití této koncepce sdružuje všechny výhody výše popsané reaktivní destilace a navíc přináší úsporu energií. Úspora plyne z faktu, že k částečné separaci složek dochází již v reaktivní zóně a v purifikační části dochází pouze k dalšímu zvyšování koncentrace žádaného produktu. K dokončení úplného rozdělení zbylých složek, tj. netěkavějšího ethanolu a vody opouštějící RDWC kolonu jako kondenzát a nejméně těkavých oligomerů klesajících směrem k vařáku, slouží krátké sekce společné pro reaktivní i purifikační zónu. K separaci vody od

nadstechiometrického ethanolu slouží další samostatná kolona. Celý proces je tak pouze dvoukolonový.



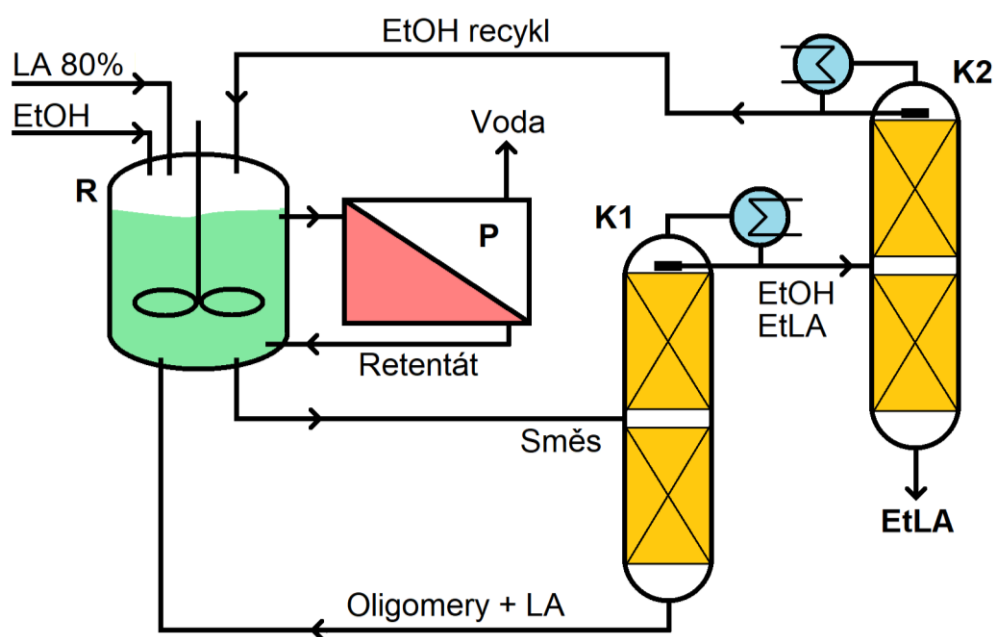
**Obrázek 27** Výroba EtLA s využitím integrované RDWC jednotky a závislost koncentrace EtLA na poloze v koloně; červeně reaktivní zóna, zeleně purifikační zóna;

Ze simulovaného průběhu koncentrace EtLA je jasně patrná výhoda spojení dvou kolon do jediné jednotky. Koncentrace EtLA v místě nástřiku kyseliny (a) a ethanolu (b) je značná. Rozdělením procesu do samostatných kolon se tato „předseparace“ v reaktivní zóně ztrácí sestoupením ethyllaktátu spolu s netěkavými oligomery až do vařáku, načež musí být separace v samostatné koloně opakována. Zobrazená simulace průběhu platí pro výrobní kapacitu EtLA  $1 \text{ kg.s}^{-1}$ , s nástřikem 88% LA o teplotě  $87^\circ\text{C}$  v množství  $1 \text{ kg.s}^{-1}$ , a ethanolu o teplotě  $67^\circ\text{C}$  a množství  $2 \text{ kg.s}^{-1}$ , tj. molární poměrem ethanolu vůči kyselině 4,3:1. [120] Jedním z největších úskalí takto vysokého stupně integrace jednotkových operací je významné snížení stupňů volnosti regulace takového procesu. V klasickém tříkolonovém systému má operátor možnost ovlivnit vznik a následnou separaci produktu celkem deseti samostatně nastavitelnými parametry. U RDWC je možné změnit pouze poměr mezi reaktanty, refluxní poměr a to jen společně pro obě sekce kolony a obdobně výkon boileru a tím materiálový tok kolonou. V některých případech lze změnit teplotu reakce (kinetiku reakce) změnou tlaku v celém systému. Změna tlaku však ovlivní současně i parametry separace. Těžištěm využití takto integrovaného procesu je jeho správný návrh. Ačkoliv jsou obecné principy integrovaných procesů známy již dlouho, jejich uplatnění se rozvíjí až v současnosti díky možnosti počítačových simulací. U nesprávně navrženého zařízení s tímto stupněm integrace je jen obtížné nebo nemožné dosáhnout zpětně návrhových parametrů [120].

## 2.5.5 Výroba EtLA s využitím pervaporace

Doposud zmíněné systémy přípravy EtLA neřešily možnost odstranění azeotropické směsi voda–EtLA. Tento azeotrop s minimální teplotou varu cca  $99^\circ\text{C}$  a udávaném složení 7-9 mol% EtLA ve vodě je druhou netěkavější složkou v systému [121].

Blízkost teploty varu azeotropu a s vodou a vody samotné navíc neumožňuje ekonomické dělení směsi voda-azeotrop. K překonání tohoto problému je třeba do výrobní technologie zařadit zařízení k selektivnímu odstraňování vody z reakčního prostředí nebo jednoho ze separovaných proudů, nejčastěji recirkulovaného ethanolu. Toto řešení nabízí pervaporace. Jde o membránový proces separace látek na rozhraní kapalina-pára, kdy je kapalná a parní fáze navzájem oddělena selektivně propustnou membránou umožňující zpravidla na základě velikosti nebo afinitě molekul selektivní přestup cílové složky membránou. V průmyslovém měřítku se pervaporace již využívá např. k dehydrataci bioethanolu pro přídavek do motorových paliv. V laboratorním měřítku se s pervaporací setkáme např. při vakuovém odplyňování mobilních fází u HPLC chromatografů. Hnací silou přestupu vody membránou je rozdíl parciálních tlaků na obou stranách membrány. Permeát je získáván za velmi nízkých tlaků zpravidla v řádu stovek Pa. To klade značné nároky na vakuový systém pervaporační jednotky i její konstrukci. V praxi bylo dosaženo rychlosti přestupu vody při dehydrataci ethanolu řádově  $0,2\text{--}2\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ . Potřebných rychlostí přestupu vody pro průmyslové měřítko výroby je proto dosahováno zvětšováním aktivní plochy membrán. Retentát ochuzený o vodu je recirkulován zpět do systému. Schéma výroby EtLA s využitím pervaporace ilustruje následující obrázek:



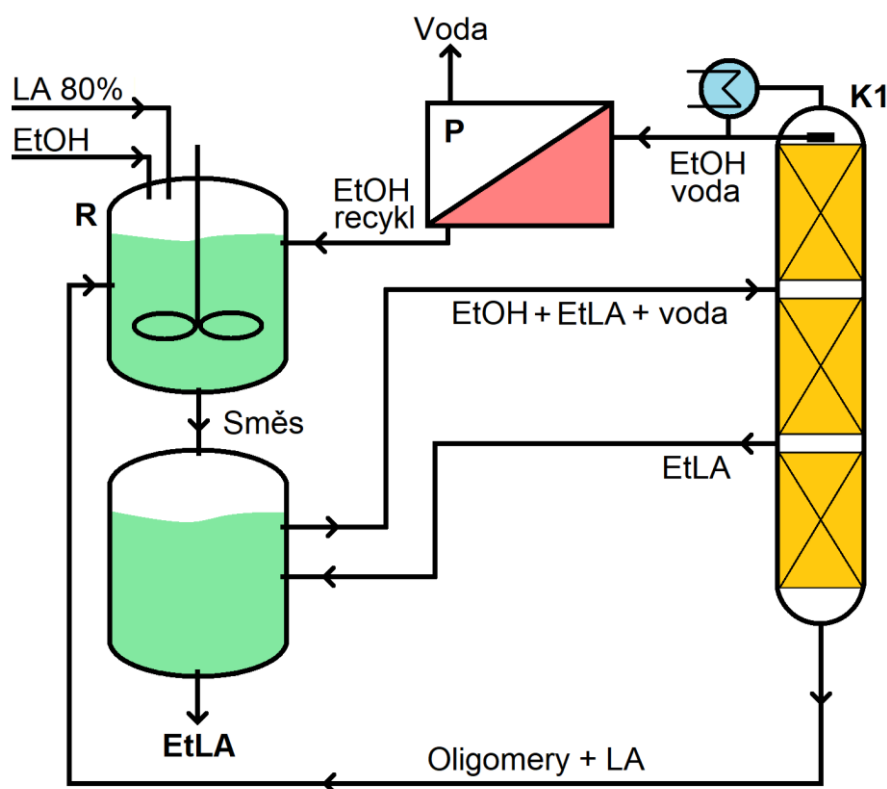
**Obrázek 28** Výroba EtLA s využitím pervaporačního odstraňování vody ze systému, upraveno dle [122]

Výroba je obdobná klasickému systému. K esterifikaci dochází v samostatném reaktoru, ze kterého je kontinuálně odstraňována voda pervaporací (P) na potřebnou úroveň. Odpadá tak jedna destilační kolona nutná k separaci vody od ethanolu. Současně je odstraňováním vody jako jednoho z produktů esterifikace posouvána chemická rovnováha ke vzniku EtLA. Omezena je také tvorba ztráty EtLA v azeotropu s vodou. Nevýhodou je samotná pervaporace, jako proces relativně nový trpí některými nedostatky. Membrány jsou vystaveny kyselému prostředí esterifikační směsi stejně jako silným rozpouštěcím účinkům vznikajícího

EtLA. Separace, respektive selektivita pervaporace není 100% a membránou prochází z části i ostatní složky systému, dochází tak ke ztrátám. Membrány využívané k tomuto účelu mohou být polymerní, hybridní i keramické anorganické materiály na bázi zeolitů [122].

### 2.5.6 Semikontinuální způsob výroby EtLA

Mezi publikovanými způsoby výroby ethylesteru kyseliny mléčné se jeden odlišuje svou koncepcí tím, že neusiluje o dosažení kontinuálního provozu. Je překvapivé, že i tak je tento proces z ekonomického hlediska konkurenceschopný vůči kontinuálním způsobům výroby až do produkční kapacity  $2 \text{ Mt. rok}^{-1}$  a současně odstraňuje prakticky všechny těžkosti při výrobě EtLA popsané v kapitole 2.5.2.



**Obrázek 29** Semikontinuální způsob přípravy EtLA, upraveno dle [140]

Technologie pracuje v časově segregovaných cyklech, kdy je reaktor (R) periodicky plněn vstupní surovinou a vždy po uplynutí potřebného reakčního času vypuštěn do zásobníku podobného objemu. Ze zásobníku je již směs kontinuálně nastříkována na destilační kolonu (K1). V koloně nedochází k okamžitě k úplné separaci EtLA, ale jen k postupnému obohacování směsi v zásobníku o EtLA. Postupné obohacování umožňuje postranní odtah kolony obohacený o EtLA, který je již současně ochuzen o oligomery a prostý ethanolu a vody. Současně oddělované oligomery jsou vraceny do reaktoru a využity v souběžně probíhajícím cyklu. Kolonu opouští také ethanol a voda. V tomto výstupním proudu je zařazena pervaporační jednotka (P) odstraňující z ethanolu vodu, který je poté jako bezvodý vracen do reaktoru, což vede k posouvání chemické rovnováhy ve směru k produktu. Aby tento způsob výroby mohl fungovat, je nutné, aby predestilované množství v jednom výrobním cyklu odpovídalo několikanásobku objemu směsi v zásobníku. Po několikerém

průchodu směsi ze zásobníku kolonou obsahuje zásobník prakticky jen čistý ethyllaktát. Produkt je ze zásobníku vypuštěn a do prázdného zásobníku je přepuštěn obsah reaktoru a cyklus se opakuje. Výhodou oproti pervaporační metodě lze spatřovat v zařazení pervaporace až do proudu obsahujícího pouze ethanol a vodu. Je tak omezen účinek ostatních složek směsi na citlivý membránový modul. Čistotu připraveného EtLA lze navíc regulovat změnou rychlosti destilace respektive délky reakční fáze. Ze studie zveřejněné k tomuto procesu rovněž vyplývá, že nejpomalejším krokem syntézy je pervaporace a zněkolikanásobení produkční kapacity je možné pouhým zvýšením plochy pervaporačních membrán. Délka výrobního cyklu v závislosti na rychlosti pervaporace dosahuje 1-7 h při použití stejného objemu reaktoru a zásobníku [140].

### 2.5.7 Využití ethyllaktátu pro přípravu polymerů PLA

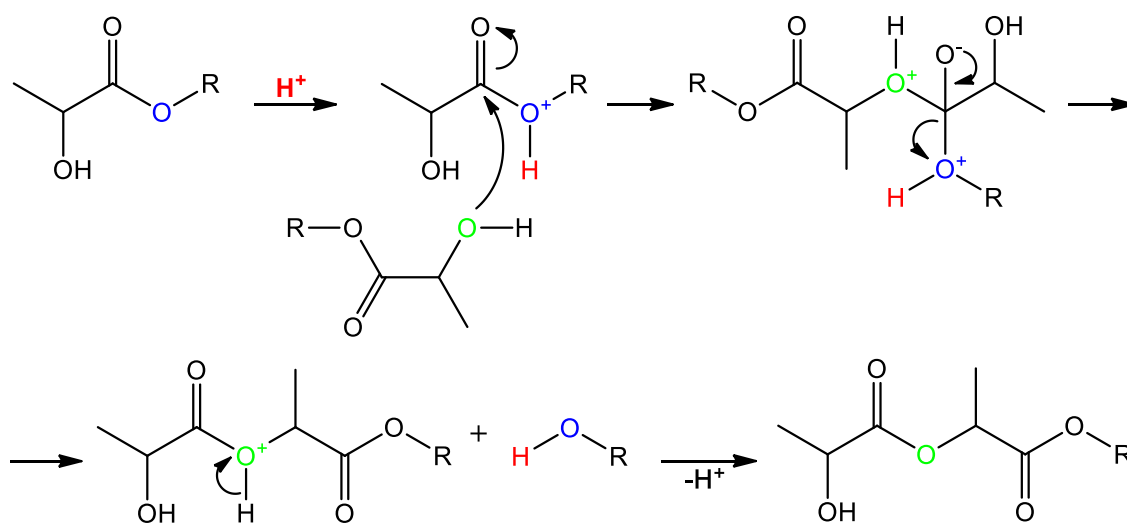
Substituce kyseliny mléčné alkylesterem má mnohá opodstatnění. Největší výhodou lze nalézt ve snadném přečišťování destilací do potřebné vysoké čistoty. Destilační metoda purifikace není u LA možná, pro autokatalytickou kondenzaci v netěkavé oligomery během destilace. Alternativní způsoby jako je extrakce a adsorpce podstatně zvyšují cenu termostabilní (polymer grade) kyseliny, která se promítá do ceny PLA z cca 60 % [10]. Další podstatná výhoda esterů je jejich nekorozivita vůči technologickému zařízení. Ta se projeví sníženým obsahem iontů v polymeru a přeneseně i ve vyšší optické čistotě produktu a snížení žlutosti. Estery jsou pro svou nízkou reaktivitu dlouhodobě skladovatelné. Na rozdíl od LA neobsahují vodu, která by musela být před zahájením polymerace odstraněna. Snižuje se tak energetická náročnost polymerace. V případě polytransesterifikace alkylesteru je kondenzátem příslušný alkohol. Ten se v technologii nespotřebovává a může být v uzavřeném cyklu vrácen zpět do výroby esteru, nebo využit jinak, pokud je výroba esteru a polymeru alokována jinde. Odstraňování polykondenzací vzniklé vody vyžaduje prakticky identické zařízení, avšak získaná voda je v porovnání s alkoholem bezcenná. Energetická výhodnost využití esteru jako monomeru roste se snižující se molekulovou hmotností alkylu. Nejvýhodnější je proto využití methyllaktátu. Lze předpokládat, že průmyslová výroba PLA založená na transesterifikaci bude využívat právě tento ester. Alkylestery mají rovněž dva enantiomery a optická čistota zde hraje stejně důležitou roli jako v případě LA. Z prepolymerů připravených transesterifikací esterů LA lze připravit laktid stejnou metodou jako z LA. Takto připravený laktid má však výhodu ve větší počáteční čistotě surového laktidu. Neobsahuje vodu, která okamžitě způsobuje hydrolýzu laktidu na zpět na kyselinu. Obsah kyseliny v laktidu znemožňuje jeho ROP polymeraci a zvyšuje náklady na purifikaci [141]. Alkyl ester ve funkci monomeru je tak opodstatněný i při zachování současného schématu výroby PLA s využitím laktidů. Kyselina mléčná může teoreticky tvořit také laktylestery, tedy takové, kde představuje molekula kyseliny mléčné alkohol v kombinaci s jinou karboxylovou kyselinou. Jediná zmínka o úspěšné polymeraci takového esteru je o laktolylacetátu. V tomto případě kondenzuje během transesterifikace kyselina octová.

### 2.5.8 Srovnání polykondenzace LA s polytransesterifikací alkylesteru LA

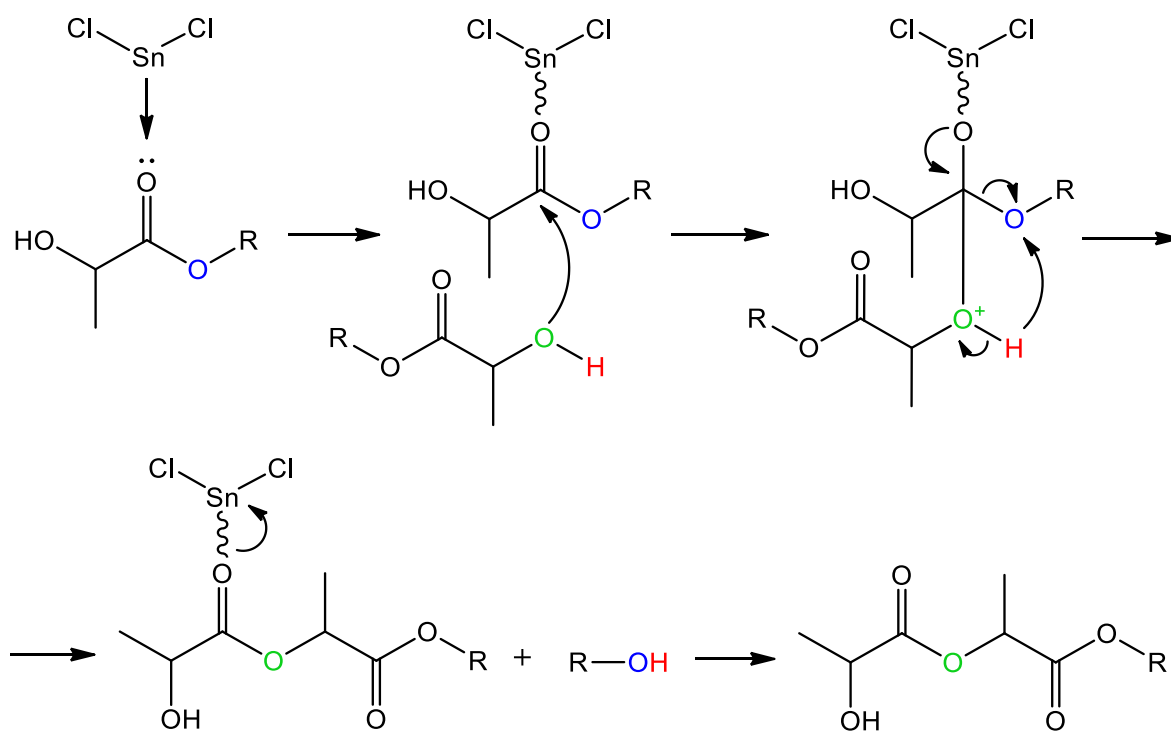
Podstatným rozdílem mezi polykondenzací LA a polytransesterifikací alkylesteru lze spatřit v nepřítomnosti kyselého vodíku karboxylu u esterů. Transesterifikace proto nemůže probíhat autokatalyticky. Katalyzátor musí být v systému již od počátku syntézy. Katalýza může být



založena na přidavku „pravé“ kyseliny jako  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , p-TSA. Alternativou je katalýza Lewisovou kyselinou jakou je  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  využívaný pro polytransesterifikaci při výrobě PETP [136]. Vhodné jsou rovněž sloučeniny cínu jako již zmíněný  $\text{SnCl}_2$  a  $\text{Sn}(\text{LA})_2$ .

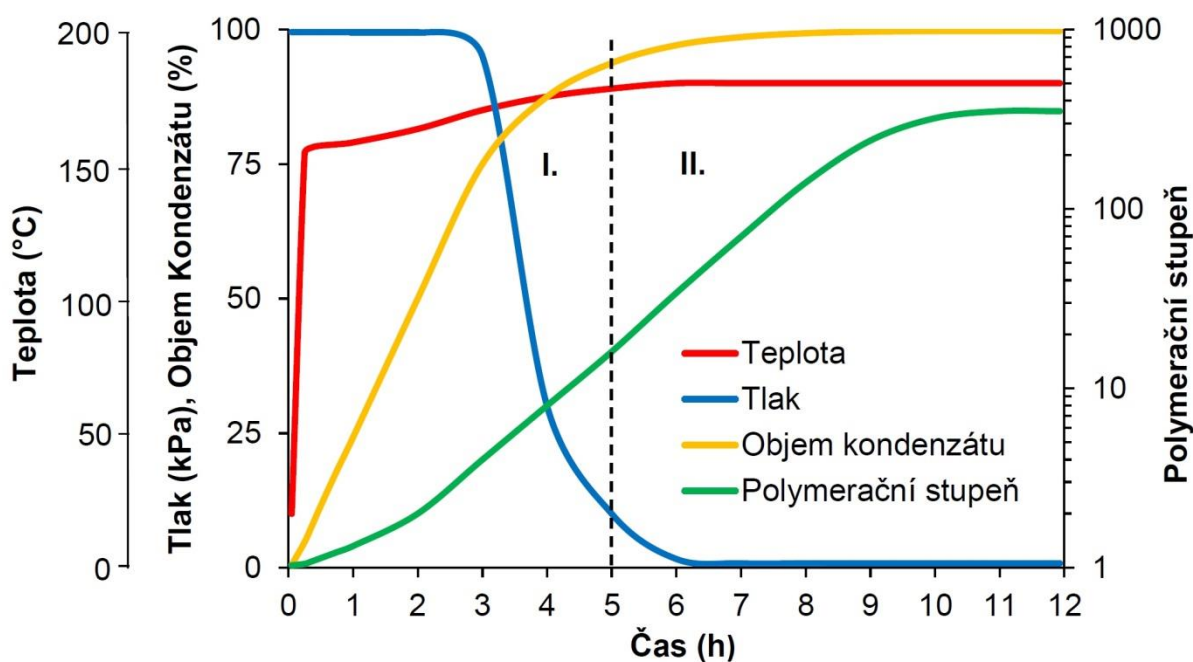


**Obrázek 30** Mechanismus adičně eliminační transesterifikace alkylaktátu katalyzované silnou protickou kyselinou, upraveno dle: [137]



**Obrázek 31** Koordinační mechanismus transesterifikace alkylaktátu na dimer až polymer prostřednictvím Lewisovy kyseliny; upraveno dle: [138]

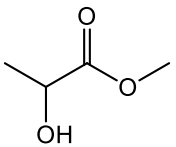
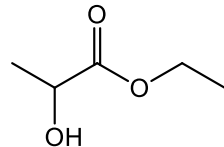
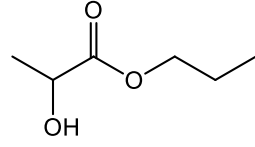
V obou případech dochází k nukleofilnímu ataku karbonylového uhlíku alkoholem. Rozměr alkyly má proto vliv na rychlost i rovnovážné složení reakční směsi. Nejrychleji probíhá polytransesterifikace methyllaktátu. U větvených laktátů jako isopropyl a 2-ethylhexyl, stejně jako u transesterifikace polymerních řetězců navzájem, je rychlost a rozsah reakce nižší [45]. Z důvodu sterického bránění je vyšší také aktivační energie transesterifikace v porovnání s prostou polykondenzací LA. To se v praxi projeví tak, že transesterifikace probíhá zpočátku velmi pomalu při teplotě varu příslušného laktátu. Ta je u methyllaktátu 145 °C a u ethyllaktátu 154 °C. Teplota varu směsi pomalu roste se zvyšujícím se obsahem oligomerů. Při teplotě cca 165 °C je dosaženo rychlosti polymerace obdobné jako u LA. Vhodné podmínky pro polytransesterifikaci se na počátku značně liší od znázorněných na obrázku č. 22. Lze rozlišit jen pomyslné dvě fáze – oligomerační a polytransesterifikaci v tavenině. Dehydratační fáze zde chybí. Tlak v aparatuře musí být na začátku atmosférický. Jeho postupné snižování je vhodné až ve chvíli, kdy dosáhne teplota varu směsi maximální zvolené hodnoty, zpravidla 170-180 °C. I v případě transesterifikace je třeba zamezit v první fázi ztrátám monomeru jeho použitím vhodného parciálního chladiče. Ten musí selektivně kondenzovat ester a současně nekondenzovat odcházející alkohol. Pro menší rozdíl teploty varu esterů a příslušných alkoholů v porovnání se systémem LA a voda, musí mít chladič větší kontaktní plochu. V druhé fázi polytransesterifikace v tavenině, kdy už není volný ester přítomen, je tento chladič využíván k refluxu vznikajícího laktidu. Jeho teplota musí být nad teplotou tání laktidu tj. > 96 °C. Jelikož je katalyzátor přítomen už od začátku, má vývoj polymeračního stupně typický průběh stupňové polymerace. Průběh počáteční fáze růstu teploty i celkový objem destilátu je závislý na použitém esteru. Oligomerační fázi by šlo značně urychlit využitím přetlaku v aparatuře, tj. oligomerací nad teplotou varu použitého laktátu. Obdobným způsobem je postupováno při transesterifikaci dimethyltereftalátu ethylenglykolem při výrobě PETu.



**Obrázek 22** Ilustrativní průběh hlavních veličin během polytransesterifikace ethyllaktátu na polymer I: oligomerační fáze, II: polytransesterifikace v tavenině

Tři potenciálně vhodné estery k přípravě PLA polymerů srovnává následující tabulka.

**Tabulka 10** Srovnání vlastností alkylesterů jako monomerů [139]

	methyllaktát	ethylaktát	propyllaktát
<b>M<sub>r</sub> esteru (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	104,11	118,13	132,16
<b>Vzorec</b>			
<b>M<sub>r</sub> alkoholu (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	32,04	46,07	60,09
<b>T<sub>v</sub> esteru (°C)</b>	145,0	154,0	169
<b>T<sub>v</sub> alkoholu (°C)</b>	64,7	78,3	97
<b>Teor. výtěžek PLA (%)</b>	69,2	60,9	54,3

## 2.6 Hlavní cíle práce

Disertační práce si klade za cíl experimentální ověření proveditelnosti přípravy vysokomolekulárního polylaktidu z ethyllaktátu. Metoda by mohla být alternativou novou k soudobému procesu založeném na využití kyselině mléčné. Monomerem pro syntézu bude ethyllaktát pro jeho velký potenciál stát se základní surovinou v technologiích kyseliny mléčné. Experimentální práce bude vedena s důrazem na získání základních poznatků nutných k dalšímu využití platformy ethyllaktátu coby hlavního prekurzoru PLA. Experimentálně budou ověřeny klíčové body přípravy ethyllaktátu, jeho polymerace, depolymerace na laktid a ROP polymerace na vysokomolekulární polylaktid.

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Pro značnou šíři experimentální práce mapující schůdnost cesty přípravy a využití ethyllaktátu pro syntézu laktidů a vlivu postupu přípravy na jejich polymerovatelnost, budou jednotlivé dílčí experimenty popsány a vyhodnoceny v samostatných kapitolách. Z tohoto důvodu není experimentální část rozdělena na experimenty, výsledky a jejich diskuzi.

#### Dílčí kroky práce:

- Návrh nové technologie pro přípravu bezvodého ethyllaktátu vysoké čistoty
- Polytransesterifikace ethyllaktátu na nízko- a vysokomolekulární produkty
- Depolymerace oligomerů na laktidy a jejich purifikace
- Optimalizace polymerace laktidů s otevřením kruhu
- Vliv přirozených nečistot v laktidu na polymerizovatelnost

#### 3.1 Použité chemikálie

1,4-dioxan p.a. Lach-Ner, Neratovice  
1-dekanol, 99%, bezvodý Sigma-Aldrich  
2-ethylhexanoát cínatý, 95 %, Sigma-Aldrich  
Aceton, p.a. Lach-Ner, Neratovice  
Bromthymolová modř, Lachema, Brno  
Butoxid titaničitý, 99 %, Sigma-Aldrich  
Diazobicyklooktan, 98 %, Sigma-Aldrich  
Dusík, čistota 4.7. Siad CZ  
Ethanol, bezvodý, HPLC čistota, Lachema, Brno  
Ethanol, čistý, azeotropický, Penta  
Ethyllaktát 99 %, Sigma-Aldrich  
Hydrogenftalát draselný, p.a., Lach-Ner, Neratovice  
Hydroxid draselný, p.a. Lach-Ner, Neratovice  
Chlorid cínatý dihydrát, p.a. Lachema, Brno  
Chlorid hlinitý, bezvodý, p.a. Lachema, Brno  
Chlorid titaničitý, 99 %, Sigma-Aldrich  
Chlorid železitý, bezvodý p.a., Lach-Ner, Neratovice  
Chloroform, HPLC čistota, Roth  
Chloroform, deuteriovaný, >99 % D, Sigma-Aldrich  
Jod, p.a. Lach-Ner, Neratovice  
Kyselina mléčná, potravinářská, 80% vodný roztok, Fichema, Brno  
Kyselina sírová, p.a., Lach-Ner, Neratovice  
L,L-laktid, polymer grade, Polysciences Inc  
Metanol, bezvodý, p.a., Lach-Ner, Neratovice  
Para-toluensulfonová kyselina, 99%, Sigma-Aldrich  
Tetrahydrofuran p.a. Lach-Ner, Neratovice  
Vodík, čistota 3.5, Siad CZ

### 3.2 Přístroje a vybavení

Rychlý miniaturizovaný plynový chromatograf vlastní konstrukce, nosný plyn vodík, detektor TCD + integrační a vyhodnocovací interface N2000

FTIR spektrometr Bruker Tensor 27 + ATR modul

NMR spektrometr Bruker Avance III 700 MHz

HPLC systém Agilent 1100 series + RID detektor + GPC kolona PLgel mixed-c 5  $\mu\text{m}$

Poloautomatický titrátor pro stanovení vody dle Karla Fischera s biamprometrickou detekcí koncového bodu, vlastní konstrukce

Diferenciální skenovací kalorimetr, TA Instruments 2920

Cirkulační termostat U1, modernizované řízení, MLW, SRN

Cirkulační termostat U8, modernizované řízení, PID regulace, MLW, SRN

Vývěva, rotační olejová dvoustupňová, VRO 5/21, Lavat

Vývěva vodní recirkulační, vlastní konstrukce

Vakuometr termovodivostní, Thermovac TM 210

Vakuometr U-trubickový rtuťový digitalizovaný, vlastní konstrukce

Vymrazovací cirkulační agregát, tepelný výkon 80 W při  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , vlastní konstrukce

Regulátor hmotnostního průtoku dusíku, HP-19362-50575

Průtokoměr vodíku  $0\text{--}30\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ , vlastní konstrukce

Tyristorový regulátor výkonu  $0\text{--}3000\text{ W}$ , vlastní konstrukce

PID termostat k regulaci olejové lázně (fritéza), vlastní konstrukce

Multimetr s teplotním čidlem PT100 se záznamem do PC, Unit-T 62B

Sušárna konvenční, horkovzdušná, Memmert UF 260

Sušárna vakuová, Memmert VO 400

Analytické váhy Ohaus Pioneer 110 g

Skleněný duplikátor o objemu  $2,5\text{ dm}^3$  s přírubovým víkem, Kavalier glass

+ další běžné vybavení jako hřídelové míchačky, topná hnízda, olejové lázně aj.

### 3.3 Charakterizační techniky

#### 3.3.1 Plynová chromatografie:

Náplňová kolona průměr 2,1 mm, délka 2,4 m. Nosič Chromosorb W-AW, 60-80 mesh, smočený 9 % PEG o  $M_r = 6000 \text{ g.mol}^{-1}$ . Nosný plyn vodík, průtok  $15 \text{ ml.min}^{-1}$ . Nástřik ruční, nastřikovaný objem 0,2  $\mu\text{l}$ . Vzorke s vnitřní standardizací 1,4-dioxanem v množství 50 % hm. Termostat kolony isotermální, teplota 135 °C. Vyhodnocení ruční integrace v chromatografickém systému N2000, s využitím kalibračních závislostí měřených standardů ethanolu a EtLA.

#### 3.3.2 FTIR spektrometrie (Bruker Tensor 27)

Všechny vzorky měřeny v ATR módu, kapaliny v kapce na ATR krystalu, pevné látky s využitím přitlačného zařízení. Rozsah měření  $500\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$ , počet scanů 64. Vyhodnocení v programu Omnic.

#### 3.3.3 NMR spektrometrie (Bruker Avance III 700 MHz)

Měření v roztoku deuteriovaného chloroformu (pík chloroformu využít ke standardizaci odezvy i nastavení offsetu chemického posunu), spektra složená ze 64 scanů. Vyhodnocení pomocí ACD Spectus Processor.

#### 3.3.4 Gelová permeační chromatografie (Agilent HPLC series 1100)

Měření molekulových hmotností připravených polymerů. Vzorke připraveny jako roztoky v chloroformu o koncentraci  $5 \text{ mg.cm}^{-3}$ . Nástřik s využitím autosampleru. Nastřikované množství 50  $\mu\text{l}$ . Mobilní fáze chloroform HPLC čistoty. Použitá kolona PLgel mixed-c 5  $\mu\text{m}$ , 7,5x300 mm. Teplota kolony 30 °C. Kalibrace 12 PS standardů v celém lineárním rozsahu kolony tj. 0,2-2000 kDa. Integrace ruční.

#### 3.3.5 Diferenciální skenovací kalorimetrie (TA instruments 2920)

Vzorke o hmotnosti cca 10 mg byly měřeny v zalisovaných hliníkových pánvičkách. Ke stanovení teploty byl využit první scan, vzorky byly krystalizovány ještě před měřením. Měření v proudu dusíku  $50 \text{ ml.min}^{-1}$  s rychlostí ohřevu  $10 \text{ °C.min}^{-1}$  v rozsahu 30-190 °C. Vyhodnocení v programu Universal Analysis.

#### 3.3.6 Stanovení vody metodou dle Karla Fischera

Měřeno na titrátoru vlastní konstrukce. Pracovní roztoky dvoukomponentní smísené před měřením. Roztok A: 90 g jodu v 800 g bezvodého methanolu, roztok B: směs 200 g pyridinu, 600 g bezvodého metanolu nasycená při teplotě -30 °C 55 g oxidu siřičitého. Detekce koncového bodu elektrochemická, biamperometrická na dvou zlatých elektrodách ve formě plíšků o rozměru 1x5 mm vzdálených 5 mm. Účinnost roztoku po smísení v poměru 1:1 cca  $1 \text{ mg H}_2\text{O.cm}^{-3}$ . Roztok byl standardizován pomocí 5% roztoku vody v bezvodém propanolu.

Titrace probíhala ve směsi bezvodého methanolu s bezvodým chloroformem v objemovém poměru 1:1. Koncový bod byl detekován nárůstem proudu procházejícím roztokem. Citlivost titrace byla ovlivňována velikostí titrovaného vzorku. Detekční limit dosahuje u kapalin 0,002 % vody (10 g vzorku).

### **3.3.7 Stanovení molekulové hmotnosti oligomerů metodou koncových skupin**

U oligimerů kyseliny mléčné byla molekulová hmotnost oligomeru stanovována acidobazickou titrací koncových karboxylových skupin. Titrace probíhala v bezvodém prostředí roztokem KOH v metanolu. Vzorky oligomerů byly rozpuštěny v acetonu a titrovány s vizuální indikací do modrého zbarvení indikátoru bromthymolové modři ( $\text{pH} \approx 7$ ). K titraci byl využit roztok o koncentraci  $0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$ , standardizovaný pomocí hydrogenftalátu draselného. Množství titrovaného vzorku oligomeru se lišilo podle předpokládané spotřeby od počátečních hodnot cca 0,1 g pro dimer LA až po cca 1 g pro dekamery a delší.

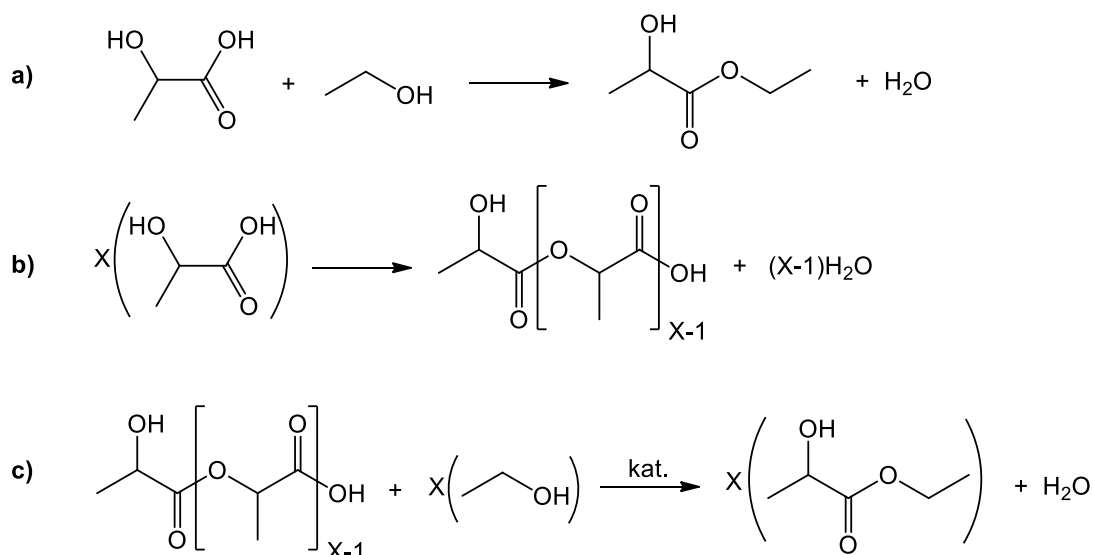


### 3.4 Příprava bezvodého ethylesteru kyseliny mléčné

Vzhledem ke špatné dostupnosti bezvodého ethyllaktátu a jeho vysoké ceně v době řešení úkolu bylo rozhodnuto o jeho syntéze přímo v laboratoři. Z přehledu výrobních metod ethyllaktátu v teoretické části vyplývá, že popsané způsoby výroby mají doposud mnohé nedostatky, jde zejména o obsah zbytkové vody v produktu nebo nutnost využití komplikované výrobní technologie odstraňující vodu ze systému. Uvedené kontinuálně pracující technologie jsou také nevhodné ke zmenšení do laboratorního měřítka. Byla vypracována a ověřena zcela nová koncepce semikontinuální přípravy ethyllaktátu, která uvedené nedostatky vhodně obchází a přináší i řadu dalších výhod, mohla by se tak stát konkurencí pro dosavadní způsoby výroby ethyllaktátu.

#### 3.4.1 Koncepce syntézy bezvodého ethyllaktátu

Úkol přípravy bezvodého ethylesteru kyseliny mléčné ve vysoké čistotě bez obsahu oligomerního podílu a nutnosti práce s molárním přebytkem alkoholu v esterifikační směsi je řešen ve dvou následných časově segregovaných krocích. Metoda je založena na přípravě a využití oligomeru kyseliny mléčné namísto vodného roztoku. Oligomer je v druhé fázi alkoholyzován (transesterifikován) bezvodým ethanolem na ethyllaktát a směs oligomerních esterů. Předřazenou oligomerací kyseliny je reakční systém zbaven prakticky veškeré vody, alkoholýzní krok za vzniku ethyllaktátu pak probíhá již v bezvodém prostředí. Tímto předřazením dehydratace vstupní suroviny ještě před tvorbou ethyllaktátu je rovněž zcela eliminován problém s tvorbou azeotropické směsi ethyllaktát-voda. Eliminace vody předřazenou oligomerací kyseliny je patrná z reakčního schématu:



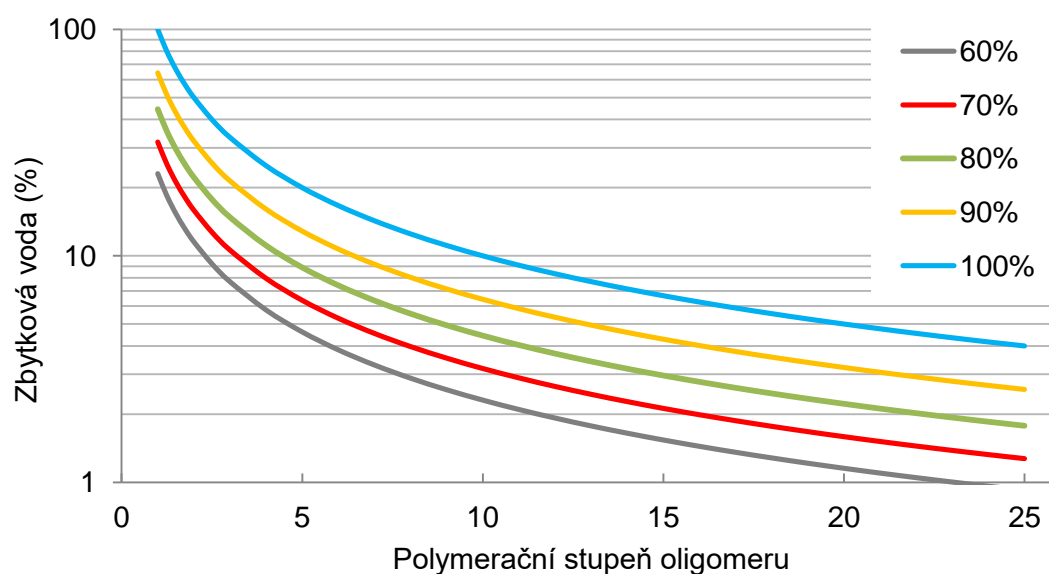
**Obrázek 33** a) reakční schéma přímé esterifikace LA ethanolem na ethyllaktát;  
b) oligomerace LA; c) transesterifikace oligomeru ethanolem, kde: X = polymerační stupeň oligomeru

Voda přítomná v systému s využitím oligomeru je pouze ta, která se uvolní esterifikací koncové karboxylové skupiny oligomerní LA (vázaná voda). Množství zbytkové vody je proto závislé na polymeračním stupni oligomeru. Ještě větší množství vody se do reakčního

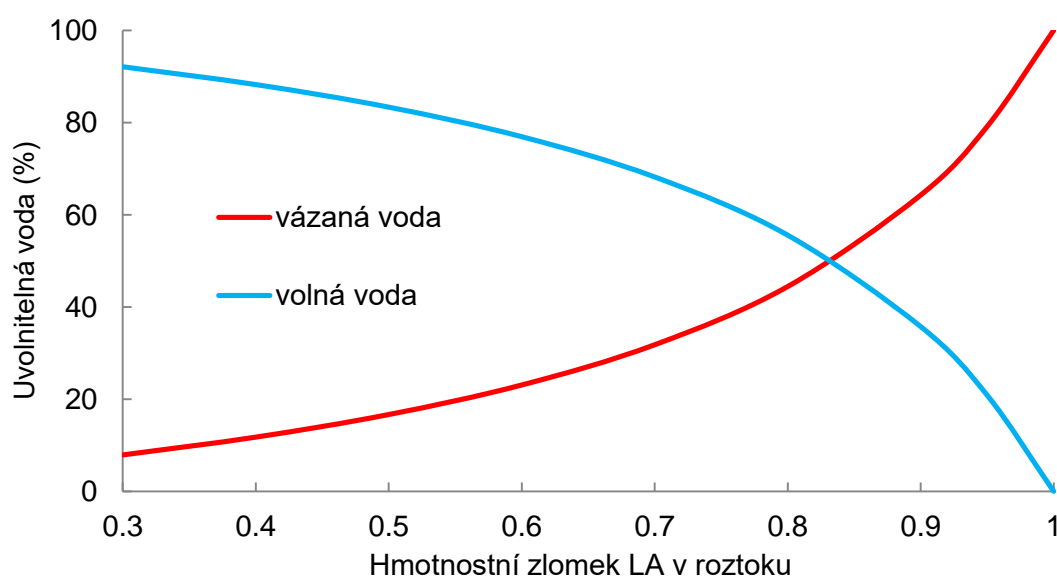
prostředí dostává s roztokem kyseliny mléčné (volná voda). Pro běžný 80 % roztok jde o více jak 60 % z celkově uvolnitelného množství vody. Při kondenzaci kyseliny mléčné je volná voda obsažená v kyselině prakticky kvantitativně odstraněna. Pro procentuální redukci obsahu vody volné a vázané v reakčním prostředí byl odvozen vztah:

$$R = \left[ \frac{M_{H_2O}}{\overline{PD} \cdot \left( M_{H_2O} - M_{LA} + \frac{M_{LA}}{x_{LA}} \right)} \right] \cdot 100 \quad [\%] \quad (6)$$

Kde:  $M_{H_2O}$  = molekulová hmotnost vody,  $M_{LA}$  = molekulová hmotnost kyseliny mléčné,  $\overline{PD}$  = střední polymerační stupeň oligomeru,  $x_{LA}$  = hmotnostní zlomek vody v surové LA



**Obrázek 34** Závislost množství vody uvolněné do reakčního prostředí esterifikací koncových skupin oligomeru na jeho středním polymeračním stupni a koncentraci vstupní kyseliny mléčné (relativně vůči přímé esterifikaci kyseliny o stejné koncentraci)



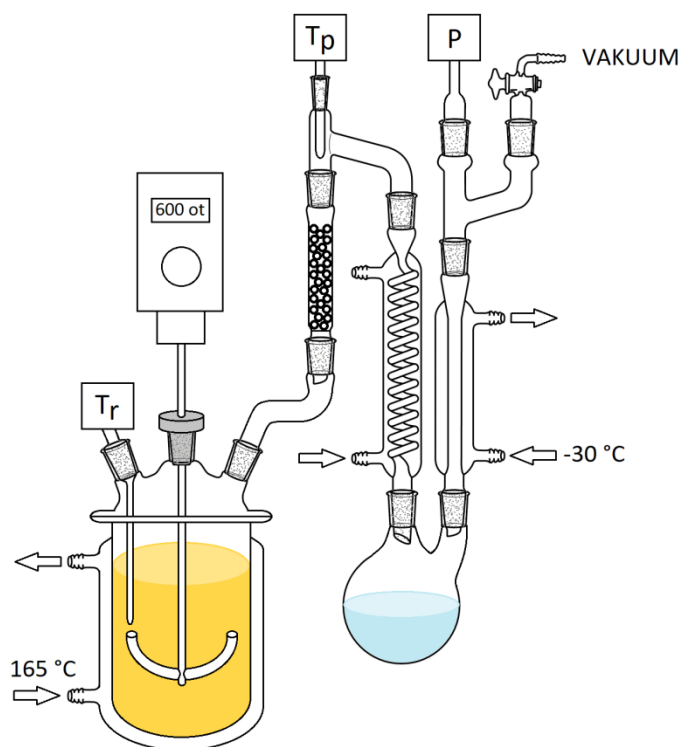
**Obrázek 35** Distribuce vody v esterifikačním systému v závislosti na koncentraci LA dle rovnice 6

Z obrázků 34 a 35 je patrné, že obě složky vody, jak volné tvořící roztok LA, tak vody vázané a uvolněné až esterifikací karboxylových skupin jsou řádově stejné. Množství volné a vázané vody je stejné pro případ esterifikace 83% kyseliny mléčné. Jelikož je voda jedním z produktů esterifikace, má její přítomnost vliv na chemickou rovnováhu, respektive na výtěžek připraveného esteru. Odstranění nebo alespoň omezení množství vody v systému se proto musí projevit také na výtěžku. Do značné míry lze odstraněním vody suplovat použití přebytku alkoholu v esterifikační směsi.

### 3.4.2 Oligomerace kyseliny mléčné

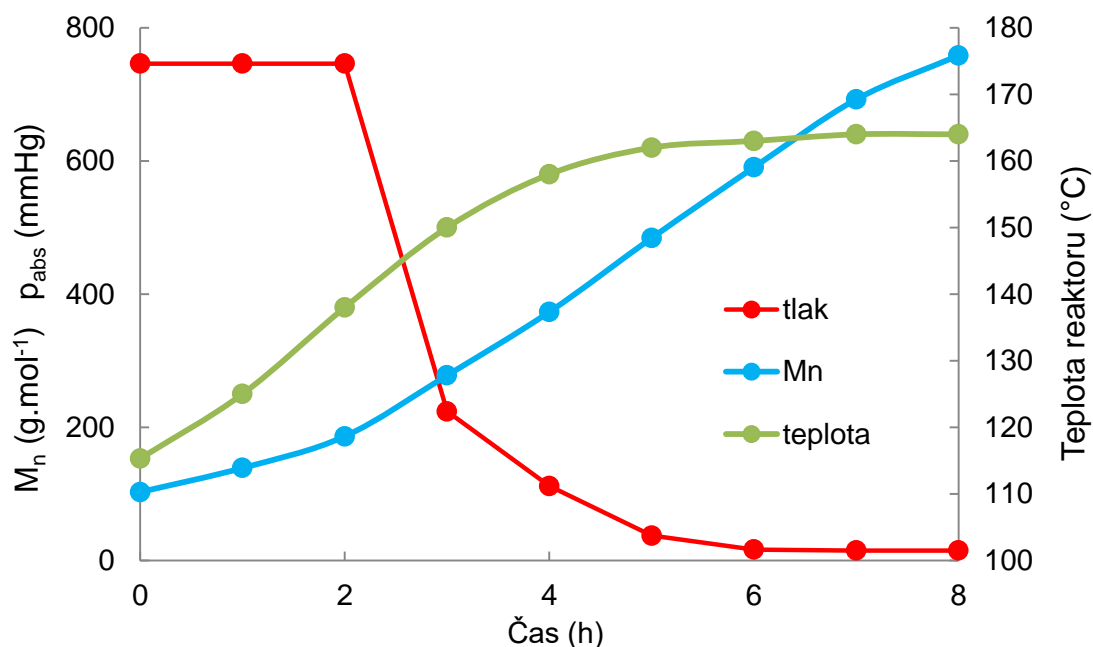
Kyselinu mléčnou lze snadno pro svou značně vysokou aciditu ( $pK_a=3,86$ ) oligomerovat autokatalyticky. Tato vlastnost je pro další rozvoj koncepce výroby bezvodého ethyllaktátu důležitá, protože nedochází k přenosu katalyzátoru mezi jednotlivými stupni syntézy. Připravený oligomer je tak chemicky čistou formou kyseliny mléčné.

Kondenzace kyseliny byla experimentálně ověřována ve skleněném duplikátoru o obsahu  $2,5\text{ dm}^3$ , s víkem opatřeným kotvovým míchadlem ( $600\text{ ot.min}^{-1}$ ), jímkou pro teploměr, vzorkovacím vstupem a napojením destilační kolony. Vzhledem k velmi velkému rozdílu teplot varu vody a kyseliny mléčné, není rozměr destilační kolony zabraňující úniku kyseliny spolu s kondenzující vodou nikterak kritický. Při experimentech byla použita 20 cm dlouhá kolona s náplní skleněných Raschigových kroužků o průměru 6 mm. Plášť reaktoru byl vyhříván cirkulačním termostatem pomocí glycerolu, po celou dobu kondenzace byla teplota cirkulujícího glycerolu  $165\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ve všech experimentech byla použita 80 % LA potravinářské čistoty o celkovém množství 1,8 kg, mající obsah L-izomeru  $> 98\%$ . Reaktor nebyl inertizován.



**Obrázek 36** Aparatura k oligomeraci kyseliny mléčné v tavenině

Oligomeraci kyseliny mléčné lze rozdělit pomyslně na dvě části. V první probíhající za normálního tlaku byla z kyseliny odpařena volná voda a částečně voda vznikající kondenzací. Teplota směsi během této fáze postupně rostla z počáteční teploty varu vodného roztoku kyseliny cca 115 °C. V druhé fázi byl postupně snižován tlak v aparatuře až na minimální zvolenou hodnotu 2 kPa. Průběh teploty, tlaku v reaktoru a vývoj číselně střední molekulové hmotnosti oligomeru během experimentu ilustruje porýzený záznam:



**Obrázek 37** Průběh reakční teploty, tlaku a číselně střední molekulové hmotnosti oligomeru v čase oligomerace

Zajímavostí je prakticky lineární nárůst molekulové hmotnosti oligomeru v čase. Lineární růst je pozorovatelný až do molekulové hmotnosti cca 1400 g.mol<sup>-1</sup>, poté nárůst zpomaluje. Důvodem je projevující se úbytek „autokatalyzátoru“ a přechod taveniny oligomeru do oblasti řízené difúzí kondenzátu k povrchu, což potvrzuje fakt, že na další rychlost má vliv hlavně intenzita míchání a tlak v aparatuře.

Číselně střední molekulová hmotnost oligomerů  $\overline{M}_n$  byla stanovena metodou koncových skupin a to bezvodou acidobazickou titrací odměrným roztokem KOH v metanolu. Vzorek byl titrován jako roztok v acetonu s indikací pomocí bromthymolové modři. Tento indikátor má barevný přechod při pH≈7. Při tomto pH je právě veškerá kyselina v disociovaném stavu, přechod tedy nastává při reálném vysycení karboxylových konců bez přebytku alkalického činidla v roztoku. Díky této shodě je koncový bod ostrý a v čase stálý. V literatuře často uváděná indikace s použitím fenolftaleinu s přechodem při pH≈9 je z tohoto důvodu zcela nevhodná. I malý přebytek činidla způsobuje rychlou hydrolyzu resp. alkoholýzu oligomeru a poskytuje tak nestálé a silně odchýlené výsledky titrace.

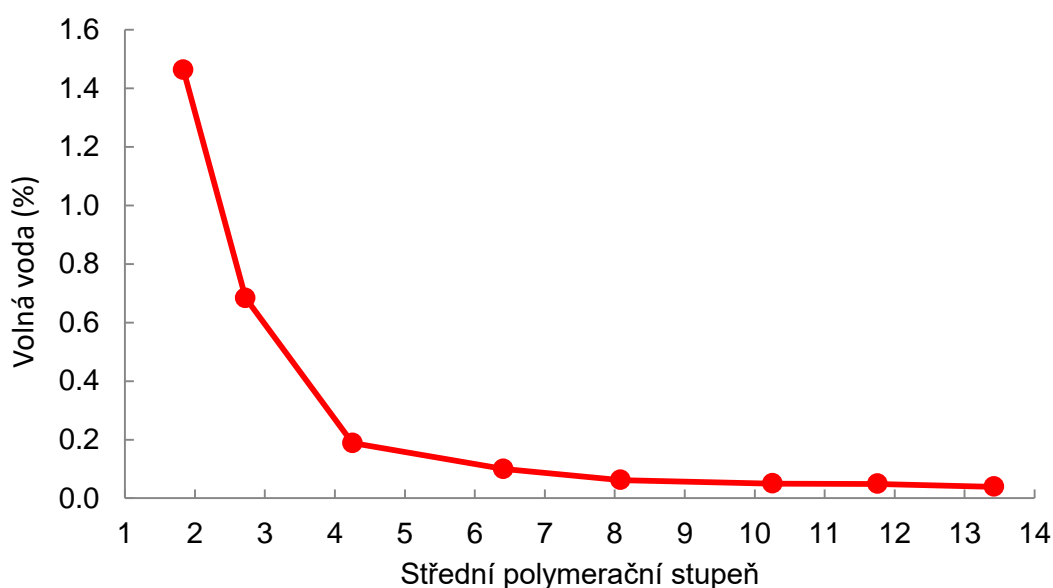
$$\overline{M}_n = \frac{m_s}{V_t \cdot c_s} \quad [\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}] \quad (7)$$

$$\overline{PD} = \frac{\overline{M}_n - M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{LAU}}} \quad (8)$$

Kde:  $m_s$  = hmotnost vzorku,  $V_t$  = spotřeba titračního činidla,  $c_s$  = koncentrace činidla,  $M_{\text{H}_2\text{O}}$  = molekulová hmotnost vody,  $M_{\text{LAU}}$  = hmotnost laktátové jednotky 72,08 g.mol<sup>-1</sup>

Jelikož bylo hlavním účelem kondenzace LA omezení množství vody v systému bylo měřeno také množství zbytkové „volné“ vody v oligomeru v závislosti na stupni polymerace. Tato voda svou přítomností a tvorbou termodynamické rovnováhy s oligomerem přímo ovlivňuje rychlost a dosažitelný stupeň kondenzace. Její ostraňování je technickou překážkou v realizaci přímé polykondenzace na vysokomolekulární polymer.

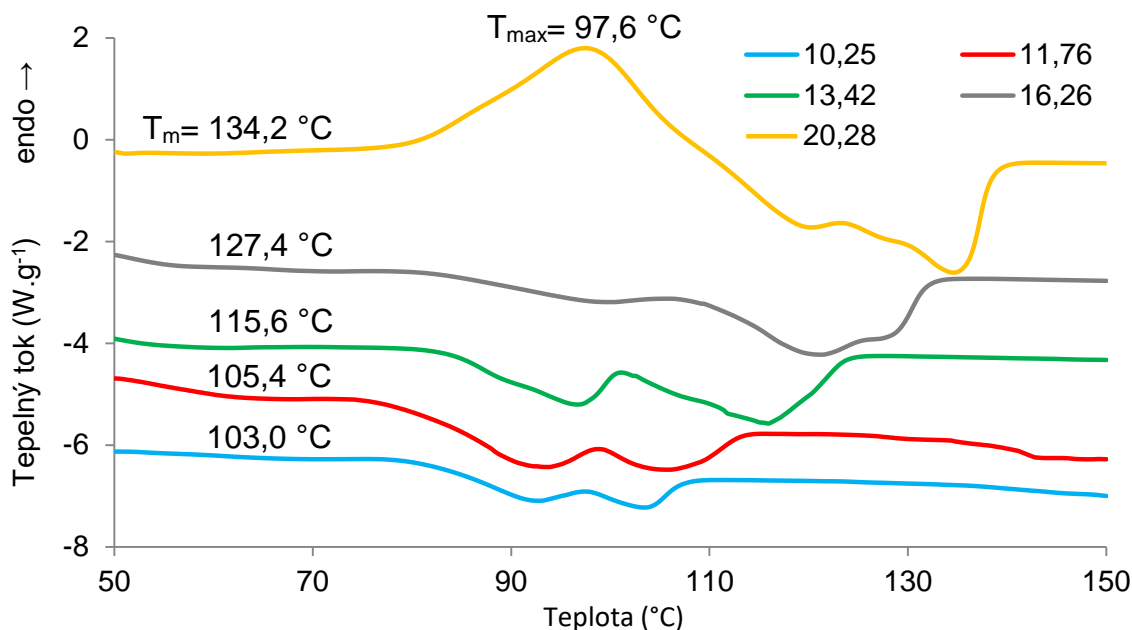
Ke sledování obsahu vody v průběhu oligomerace byl sestrojen volumetrický titrátor pro stanovení vody metodou dle Karla Fischera. K detekci koncového bodu byla využita biamperometrická detekce pomocí dvou zlatých polarizovaných elektrod. Podmínky stanovení: titrační bikomponentní činidlo smísené před stanovením bylo tvořeno roztokem jodu v metanolu a  $\text{SO}_2$  v pyridinu. Vzorek byl rozpuštěn a titrován ve směsi methanolu a chloroformu 1:1 objemově. Standardizace odměrného roztoku pomocí 5% roztoku vody v propanolu.



**Obrázek 38** Závislost obsahu volné vody v oligomeru na polymeračním stupni

Je patrné, že již při dosažení středního polymeračního stupně cca 3. je obsah volné vody v systému vůči původním 20 % v kyselině mléčné výrazně snížen. Následný prudký pokles je způsoben postupným snižováním tlaku v aparatuře. Poslední bod v grafu při  $\overline{PD} = 13,42$  představuje hodnotu 0,039 % volné vody. Vázaná voda uvolnitelná esterifikací koncových skupin dle rovnice (6), str. 67, představuje 3,31 % v porovnání s přímou esterifikací 80 % LA. Obsah vody v esterifikačním systému je redukován předřazenou polykondenzací téměř třicetkrát. Takto připravený oligomer byl využit pro další experimenty s transesterifikací oligomeru ethanolem na ethyllaktát.

Oligomer připravený z prakticky čistého L-isomeru kyseliny má schopnost krystalizovat od středního polykondenzačního stupně  $\overline{PD} \approx 8$ . Změny v enthalpii tání krystalického podílu s růstem délky oligomeru ukazuje následující obrázek 39. Obsah krystalického podílu nebyl stanoven pro předpoklad značné odchylky tabelované entalpie tání PLA od oligomerů takto malé délky. Rovněž podmínky vývoje a obsah krystalické fáze se u oligomerů těchto délek značně liší, jak ukazuje následující DSC záznam.



**Obrázek 39** DSC záznam oblasti tání krystalické fáze pro oligomery malého polymeračního stupně pro rychlost ohřevu  $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$

Oligomery byly před měřením krystalizovány při  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  po dobu 1 h. Nejdelší připravený oligomer se středním polymeračním stupněm  $\overline{PD} = 20,28$  byl měřen jako amorfní, z DSC křivky je patrné, že krystalizace přímo přechází v tání. Dalším růstem polymeračního stupně se rozdíl teploty maximální rychlosti krystalizace a tání zvětšuje. Pro vysokomolekulární PLA jsou tyto hodnoty cca  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  pro maximální rychlost krystalizace a  $175\text{ }^{\circ}\text{C}$  pro teplotu tání krystalické fáze [5].

**Tabulka 11** Vlastnosti oligomeru LA využitého k následné alkoholýze na EtLA

Vlastnost oligomeru LA	Hodnota
$\overline{M}_n$	$758,4\text{ g}.\text{mol}^{-1}$
$\overline{PD}$	10,42
Teplota tání	$104,2\text{ }^{\circ}\text{C}$
Výtěžek	99,8 %
Počáteční teplota varu LA	$115,3\text{ }^{\circ}\text{C}$
Množství kondenzátu	610,5 g
Obsah LA v kondenzátu*	0,17 %
Volná voda v oligomeru	0,05 %
Vázaná voda v oligomeru	$23,7\text{ g}.\text{kg}^{-1}$

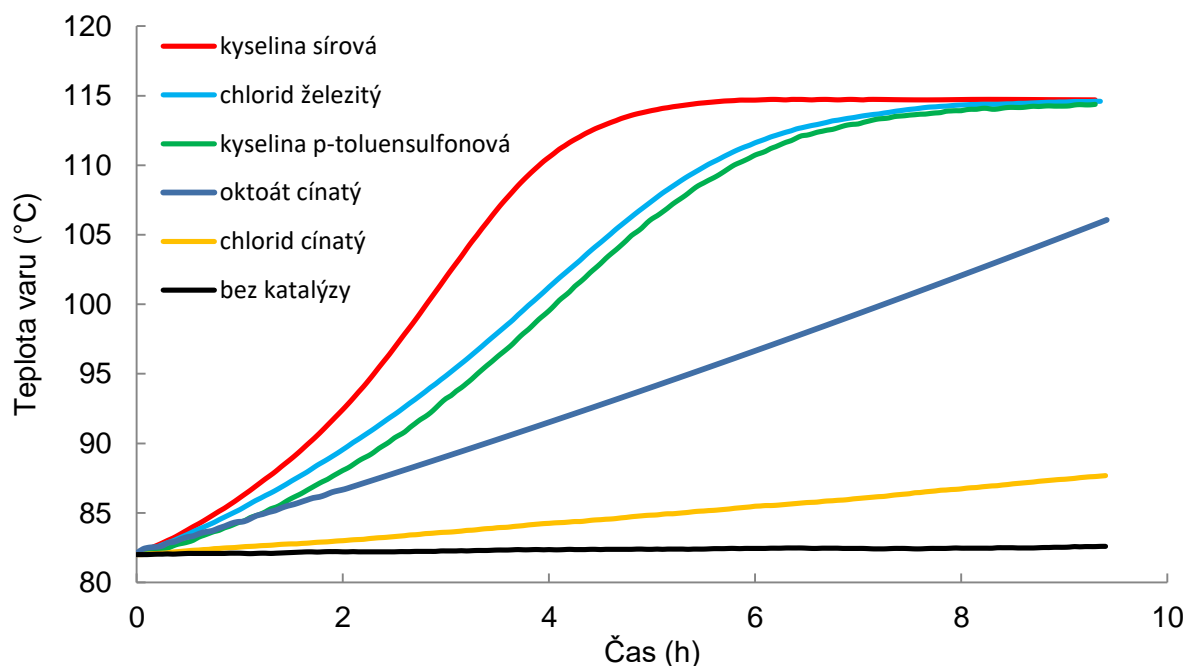
\*Bez použití destilační kolony při zachování stejných podmínek oligomerace je obsah kyseliny v kondenzátu 13,3 %, tj. 4,5 % z použitého množství kyseliny mléčné.

### 3.4.3 Transesterifikace oligomerní kyseliny mléčné ethanolem

Transesterifikace oligomerů bezvodým ethanolem byla experimentálně ověřována za izotermálních i neizotermálních podmínek. Ve všech experimentech bylo využito právě ekvimolární zastoupení reaktantů tj. ethanolu vůči laktátovým jednotkám v transesterifikovaném oligomeru. Koncentrace katalyzátoru transesterifikace byla rovněž ve všech experimentech jednotná, a to 1 % mol. Katalyzátor byl vždy rozpuštěn v ethanolu před smísením s oligomerem. Ethanol k transesterifikaci byl dvoustupňově dehydratován pomocí oxidu vápenatého a následně molekulového síta s rozměrem ok 3 Å. Obsah zbytkové vody po dehydrataci byl stanoven metodou dle Karla Fischera na 0,041 %.

#### 3.4.3.1 Výběr katalyzátoru

K transesterifikaci prakticky nedochází bez přítomnosti vhodného katalyzátoru. Výběr katalyzátoru byl proto prvním úkolem v nalezení vhodných podmínek reakce. Katalyzátor byl volen tak, aby byl v reakčním prostředí zcela rozpustný. Homogenní katalýza byla zvolena pro svojí vyšší účinnost vzhledem k přítomnosti katalyzátoru v celém objemu reakční směsi. Homogenní reakční prostředí rovněž nevyžaduje míchání. Katalyzátory byly vybrány dle literární rešerše a to tak, aby byla zastoupena silná anorganická a organická kyselina, Lewisova kyselina i alkoxid kovu. Ke srovnání katalyzátorů za reálných podmínek byla využita přímo transesterifikace za neizotermálních podmínek prováděná v malém měřítku. Neizotermální alkoholýzou je myšlen proces alkoholýzy za normálního tlaku při teplotě varu směsi. Teplota varu s postupující konverzí těkavějšího ethanolu na méně těkavý ethyllaktát a oligomerní estery roste. Rychlost nárůstu teploty v čase tak indikuje aktivitu katalyzátoru. Experiment byl uskutečněn v 100 ml skleněném reaktoru opatřeném hřídelovým míchadlem, zpětným chladičem a teplotní sondou se záznamem teploty. Reaktor byl vyhříván olejovou lázní na teplotu 160 °C. Oligomer byl v reaktoru nejdříve roztaven a poté smísen s ethanolem s předem rozpuštěným katalyzátorem přes zpětný chladič. Chladič byl během alkoholýzy uzavřen vysoušecím nástavcem s molekulovým sítem.



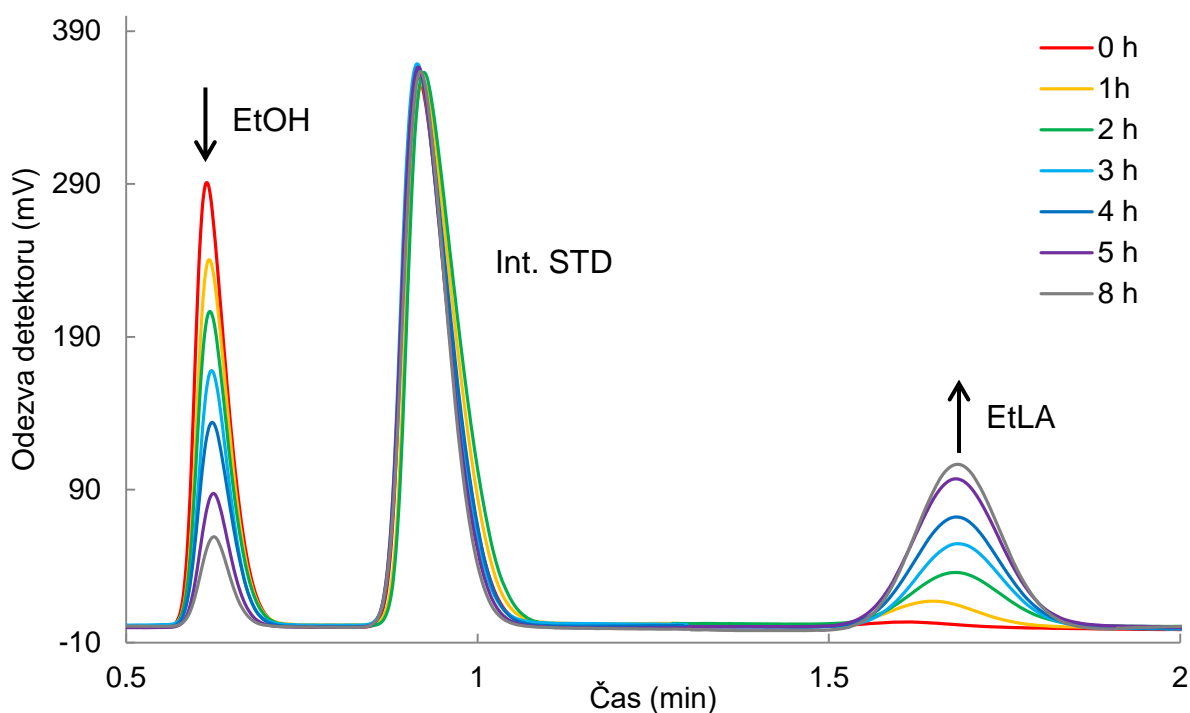
**Obrázek 40** Závislost teploty varu esterifikační směsi na čase a typu katalyzátoru

Ze zkoušených katalyzátorů vykazuje největší aktivitu kyselina sírová. Ačkoliv jde o nejhojněji používaný esterifikační katalyzátor při průmyslových výrobách, ukázalo se, že jej nelze využít v kombinaci s bezvodým prostředím a oligomery kyseliny mléčné. Způsobuje totiž při vyšších teplotách dehydrataci, která vede až ke karbonizaci oligomerů. Reakční směs prochází rychle barevnou změnou přes červenou po černou barvu s vyloučením pevné fáze. Další běžně používanou organickou kyselinou je kyselina p-toluensulfonová. Tato látka je dobře rozpustná v reakčním prostředí. Acidita je srovnatelná s  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ale nezpůsobuje karbonizaci. Problematická je silná však korozivita pTSA vůči procesnímu zařízení. Zajímavou alternativou jsou Lewisovy kyseliny jako bezvodý  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_2$ . Chlorid cínatý, stejně jako oktoát cínatý (2-ethylhexanoát), běžně používané katalyzátory v technologiích kyseliny mléčné, zejména při přípravě laktidu, nevykazují dostatečnou aktivitu. Zajímavostí je, že zpětnou reakci, tj. polytransesterifikaci ethyllaktátu na oligomer a ethanol tyto sloučeniny katalyzují s obdobnou aktivitou jako jiné využitelné katalyzátory, jak bude popsáno v následující kapitole o polytransesterifikaci EtLA. Ověřované alkoxidy kovů jako butoxid titaničitý nebo ethoxid zirkoničitý vykazují jen nepatrně větší nárůst ve srovnání s nekatalyzovanou reakcí. I zde platí, že tyto sloučeniny jsou paradoxně velmi aktivními katalyzátory při polytransesterifikaci EtLA. Pro přehlednost nebyly do obrázku 40 (str. 72) zaneseny. Druhým neaktivnějším katalyzátorem po  $\text{H}_2\text{SO}_4$  je bezvodý chlorid železitý. Chlorid železitý jako látka netoxická vůči životnímu prostředí se jeví jako ideální katalyzátor pro přípravu „zeleného“ EtLA. Použití  $\text{FeCl}_3$  je rovněž ekonomické pro nízkou cenu této sloučeniny. Likvidace odpadů z výroby EtLA s tímto katalyzátorem nepředstavuje vážnější problém pro rychlou hydrolýzu na hydratované hydroxyoxidy železité ve vodním prostředí, např. v technologii biologické čistírny odpadních vod. Tím se liší od silně kyselých odpadů, vznikajících v případě katalýzy pravými kyselinami jako p-TSA a  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , u kterých je nutné procesní odpady dodatečně neutralizovat. Z těchto důvodů byl chlorid železitý vybrán pro další experimentální práci jako katalyzátor transesterifikace oligomerní LA bezvodým ethanolem.

#### 3.4.3.2 Neizotermální alkoholýza oligomerní LA

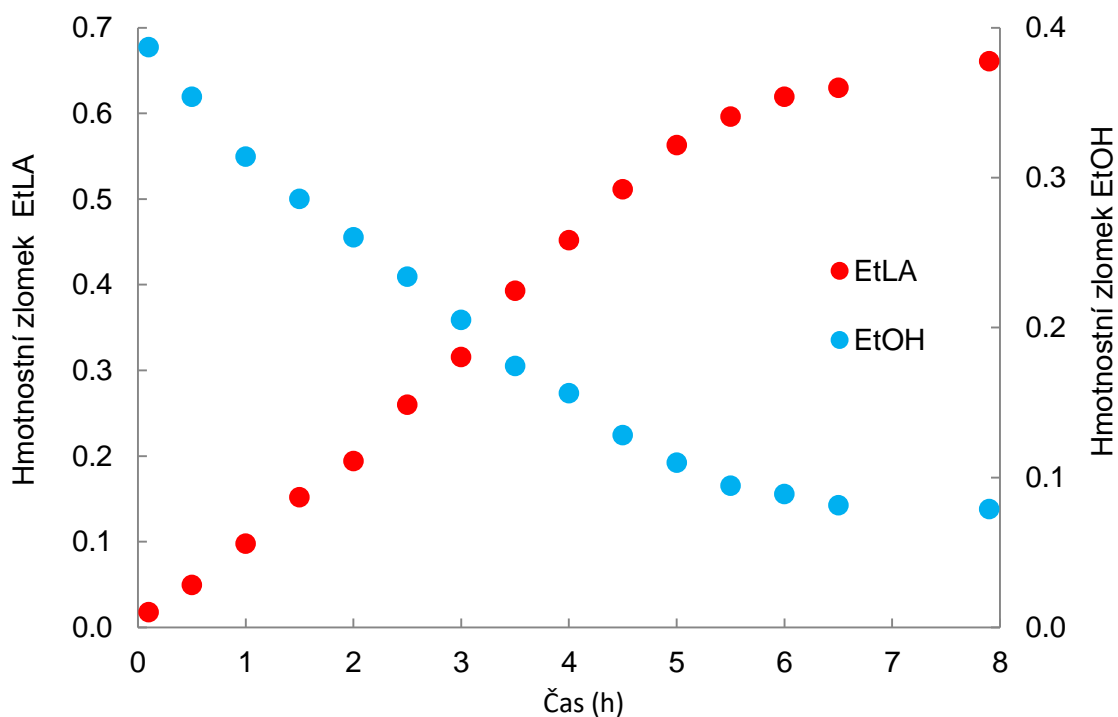
Pro získání dalších poznatků o přípravě EtLA neisotermální transesterifikací oligomerní LA v ethanolu byl experiment opakován ve velkém měřítku s celkem 1,5 kg oligomerní LA o  $\overline{PD} = 13,4$  ( $984 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Oligomer byl připraven metodou popsanou v kapitole 3.4.2. Alkoholýza probíhala přímo v duplikátoru použitém k oligomeraci LA. Destilační zařízení bylo nahrazeno 1 m dlouhým zpětným chladičem (vpichová kolona opatřená vodním pláštěm). Do roztaveného oligomeru při teplotě  $120^\circ\text{C}$  byl přes zpětný chladič přidán za intenzivního míchání bezvodý ethanol v ekvimolárním množství k laktátovým jednotkám v oligomeru tj.  $20,43 \text{ mol}$  ( $941,2 \text{ g}$ ). V ethanolu byl předem rozpuštěn bezvodý  $\text{FeCl}_3$  v molárním poměru 1:100. Teplota pláště duplikátoru byla po celou dobu transesterifikace konstantní,  $130^\circ\text{C}$ . Směs oligomeru a ethanolu ihned po přidavku ethanolu vlivem intenzivního odparu ethanolu chladne. Počáteční teplota alkoholýzy po přidavku celého množství ethanolu proto byla  $83^\circ\text{C}$ . Oligomer tvořil při těchto podmínkách homogenní roztok. Z reaktoru byly v 30 minutových intervalech odebrány vzorky na stanovení obsahu ethanolu a ethyllaktátu. Pro účely stanovení byly vzorky naředěny 1,4-dioxanem v hmotnostním poměru 1:1. Dioxan ve směsi sloužil jako vnitřní standard pro přesné stanovení koncentrací pomocí plynové chromatografie i jako rozpouštědlo oligomeru LA, který při nízkých konverzích po vychladnutí ze směsi rychle krystalizoval.





**Obrázek 41** Vývoj koncentrace ethanolu a EtLA v čase při neisotermální alkoholýze (chromatografický záznam pořízený na rychlém GC systému vlastní konstrukce)

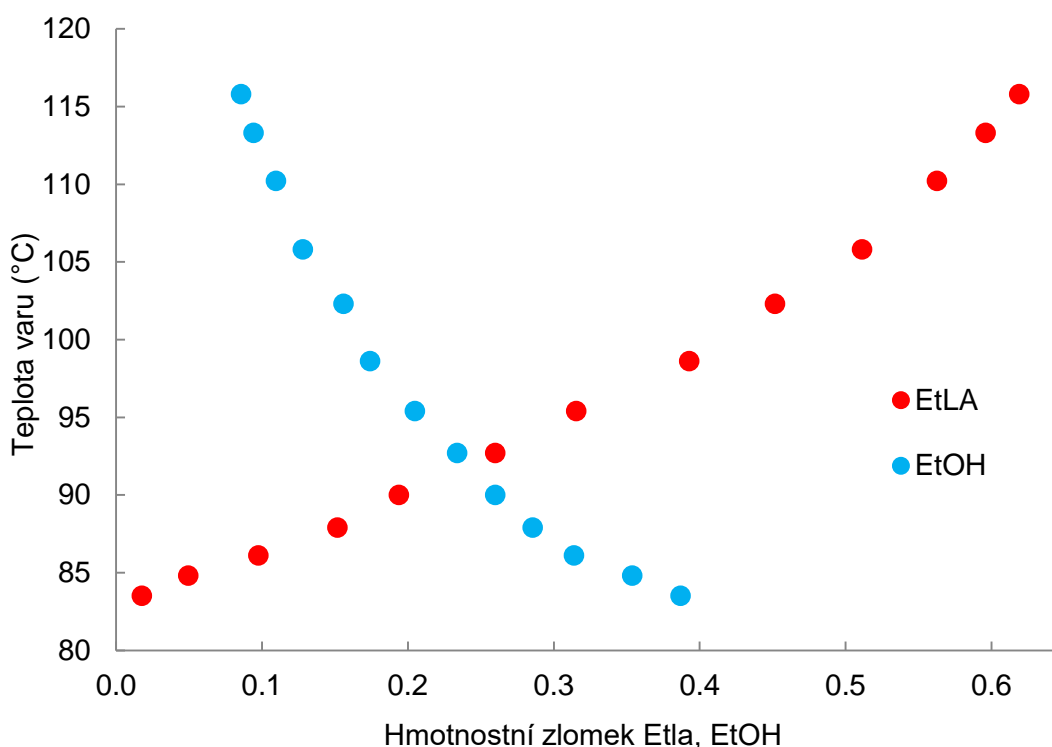
Vyhodnocením chromatografických záznamů pomocí kalibračních závislostí ethanolu a EtLA a korekci chyby nástřiku vzorku dle odezvy vnitřního standardu byla získán vývoj spotřeby ethanolu a vzniku EtLA v čase.



**Obrázek 42** Hmotnostní obsah ethanolu a ethyllaktátu v reakční směsi během neisotermální alkoholýzy oligomerní kyseliny mléčné v čase

Z obrázku 42 je patrné, že rychlost nárůstu koncentrace ethyllaktátu v reakční směsi je v první fázi takřka lineární. Pozvolný růst teploty prostředí kompenzuje zpomalování reakce vlivem úbytku ethanolu ve směsi. Počáteční koncentrace ethanolu daná ekvimolárním složením reakční směsi odpovídá hmotnostnímu zastoupení 38,7 %. Po dosažení rovnovážného stavu byla koncentrace volného ethanolu 7,9 %. Ethyllaktát vznikající transesterifikací je v rovnovážném stavu zastoupen 66,1 %. Rovnováhy bylo při neizotermální alkoholýze za varu reakční směsi dosaženo po cca 8 h.

Pro snadnou možnost sledování rozsahu reakce bez instrumentální analytické techniky byla sestrojena závislost konverze ethanolu a ethyllaktátu na teplotě varu reakční směsi.



**Obrázek 43** *Závislost teploty varu reakční směsi na obsahu ethanolu a ethyllaktátu při alkoholýze oligomerní LA (platí pro ekvimolární směs)*

Vzhledem k blízkosti počáteční teploty varu alkoholýzní směsi (cca 83 °C) s ekvimolárním zastoupením reaktantů k teplotě varu ethanolu (78,3 °C), je zřejmé, že teplotu varu směsi ovlivňuje hlavně obsah ethanolu. Změna teploty varu s konverzí je proto způsobena spíše úbytkem ethanolu, než vzrůstajícím obsahem ethyllaktátu. Alkoholýzu za celkově vyšší reakční teploty při neizotermální alkoholýze by proto bylo možné uskutečnit postupným přidáváním ethanolu v tempu jeho spotřeby při transesterifikaci. Touto metodou by bylo patrně možné alkoholýzní fázi urychlit.

Vzniklá směs po alkoholýze byla rozdělena na frakce diferenciální rektifikací za normálního tlaku. Aparatura se od aparatury použité pro přípravu oligomerní LA lišila pouze náhradou původní krátké destilační kolony za 80 cm dlouhou náplňovou kolonu s náplní Rashigových kroužků o průměru 8 mm. Během rektifikace nebyla využita destilační hlava s řízeným odběrem destilátu. K refluxu docházelo pouze díky tepelným ztrátám kolony do okolí

způsobujícím částečnou kondenzací par a reflux v koloně. Takto byla směs rozdělena na tři frakce, a to volný ethanol, ethyllaktát a destilační oligomerní zbytek. Výsledek experimentální neizotermální alkoholýzy a frakční destilace reakční směsi po dosažení chemické rovnováhy shrnuje následující tabulka:

**Tabulka 12** Shrnutí výsledků neizotermální alkoholýzy a frakcionace reakční směsi

#### Alkoholýza

Složka	Směs před alkoholýzou	Směs po alkoholýze (GC)
Oligomer	1500 g $\overline{PD} = 13,4$	634,8 g $\overline{PD} = 2,6^*$
Ethanol	941,2 g tj. 20,43 mol	192,9 g tj. 4,19 mol
Ethyllaktát	0 g	1613,6 g tj. 13,66 mol
<b>Celkem</b>	<b>2441,2 g</b>	<b>2441,2</b>

#### Frakční destilace

Frakce	Množství, Výtěžek	Obsah vody (KF)
Ethanol (77-79 °C)	202,3 g (20,4 %)	5,0 % (10,1 g)
Přechod (79-153 °C)	55,2 g	31,0 % (17,1 g)
Ethyllaktát (153-154 °C)	1572,3 g (65,1 %)	0,06% (0,86 g)
Zbytek	605,4 g	pod mezí detekce
<b>Celkem</b>	<b>2427,2</b>	<b>28,14 g</b>

\*polymerační stupeň oligomeru  $\overline{PD}$  v reakční směsi byl stanoven výpočtem z množství vázaného ethanolu mimo EtLA a zbylých laktátových jednotek po odečtu LA vázané v EtLA

Výsledky experimentální frakční destilace a stanovení zastoupení vody v jednotlivých frakcích jsou v dobrém slouladu s teorií (výpočtové množství vody v oligomeru před alkoholýzou 28,19 g). Získaná frakce ethyllaktátu je menší než udává složení alkoholýzní směsi před frakční destilací. Důvodem je neúplné rozdělení oligomerního podílu a také částečná zpětná oligomerace vzniklého EtLA během destilace. Z důvodu zpětné kondenzace EtLA obsahuje získaný ethyllaktát také 0,5-1 % ethanolu, podle provedení (délky) frakcionace. Potlačení vzniku ethanolu během frakcionace může přinést destilace za sníženého tlaku, při celkově nižší teplotě, kdy rychlost kondenzace EtLA dosahuje nižších hodnot. Ethanol obsažený v malém měřítku v EtLA produkt neznehodnocuje, při využití získaného EtLA pro přípravu polymerů, resp. laktidů nepředstavuje jeho přítomnost problém. Je patrné, že původně bezvodý ethanol opouští směs během destilace jako azeotrop s vodou. Většina vody uvolněná esterifikací koncových skupin oligomeru je soustředěna do přechodové oblasti mezi frakcí ethanolu a ethyllaktátu. Vakuovou frakcionací destilačního zbytku bylo zjištěno, že přítomný dimer má teplotu varu 110 °C při 500 Pa.

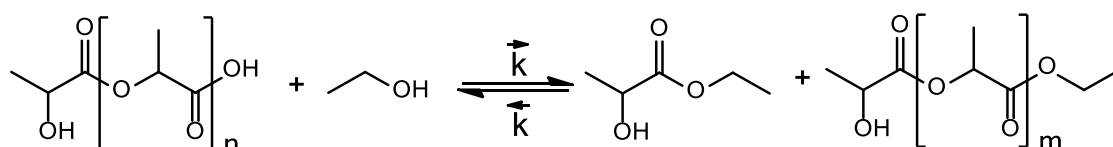
### 3.4.3.3 Izotermální alkoholýza oligomerní LA ethanolem

Příliš dlouhé reakční časy izotermální alkoholýzy při teplotě varu směsi i nesnadné vyjádření průběhu reakce pomocí běžných kinetických parametrů byly motivací k experimentálnímu ověření izotermální alkoholýzy nad teplotou varu směsi. Oligomery kyseliny mléčné kondenzované do vyššího polymeračního stupně s  $\overline{PD} > 15$  již při teplotě varu reakční směsi při normálním tlaku netvoří homogenní roztok. Oligomer ze směsi pozvolna krystalizuje. Krystalický podíl má vyšší odolnost vůči alkoholýze a reakční čas pro dosažení rovnováhy proto dále narůstá.

K experimentální alkoholýze oligomerní LA za zvýšeného tlaku bylo vyrobeno 8 miniaturních tlakových reaktorů tvořených mosazným pouzdem se šroubovacím víčkem a skleněnou vložkou o průměru 10 mm. Užitečný objem reaktorů byl 4 ml. Reakční směs tvořená oligomerní LA a ekvimolárním množstvím bezvodého ethanolu s rozpuštěným 1 mol%  $\text{FeCl}_3$  byla připravena vždy najednou pro celou sérii vzorků z důvodu zajištění dobré homogenity výsledků mezi vzorky. Všechny 8 zkumavkových tlakových reaktorů bylo naplněno 3 g směsi a uzavřeno. Všechny reaktory najednou byly v držáku zanořeny do termostátované cirkulační lázně s glycerolem. V předem stanovených intervalech byly jednotlivé reaktory vyjímány z termostatu a ochlazeny v ledové vodě. Část reakční směsi byla naředěna 1,4-dioxanem v hmotnostním poměru 1:1 pro účely stanovení koncentrace ethanolu a ethyllaktátu pomocí plynové chromatografie. Takto bylo připraveno a změřeno celkem 5 sérií vzorků při teplotě alkoholýzy 100, 120, 140, 160 a 180 °C. Výsledky byly využity k ověření správnosti kinetického modelu navrženého pro případ alkoholýzy polyesteru alkoholem v ekvimolárním zastoupení reaktantů.

### 3.4.3.4 Kinetika alkoholýzy oligomerní LA ethanolem

Dříve uveřejněné publikace na téma přípravy esterů kyseliny mléčné ukazují chování esterifikační směsi s výrazným přebytkem alkoholu s cílem posunutí rovnováhy esterifikace ve směru produktu. Při ekvimolárním nebo jen malém přebytku alkoholu jsou již kinetika transesterifikace i rovnovážné složení směsi výrazně ovlivněny chemickou rovnováhou. Následující část proto bude věnována odvození kinetického modelu a následnému experimentálnímu ověření teoretických předpokladů. Model byl navržen s cílem nalezení jednoduché metody k určení velikosti rychlostní konstanty, rovnovážné konstanty a rovnovážného složení ve vztahu k ethanolu. Jak bylo dříve prokázáno je alkoholýza polyesterů řízena kinetikou prvního řádu [45]. Model předpokládá stejný řád reakce i pro reakci zpětnou. Vzhledem ke vzniku velkého množství produktů alkoholýzy polymeru (ester a jeho oligomery) je model odvozen pro rychlost spotřeby ethanolu, kde je průběh jednoznačný a lze jej chápat obecněji jako reakci ethanolu s esterovou vazbou. Vliv konců oligomeru na rychlost reakce a rovnovážné složení (voda uvolněná esterifikací koncového karboxylu) byl zanedbán. Předpokládané reakční schéma alkoholýzy:



**Obrázek 44** Obecné schéma transesterifikace oligomeru LA ethanolem, platí  $m < n$

**Symbole použité v kinetickém modelu:**

$x_0$	Počáteční koncentrace ethanolu
$x_e$	Koncentrace ethanolu v rovnováze
$x$	Koncentrace ethanolu v čase $t$
$\vec{k}$	Rychlostní konstanta spotřeby ethanolu
$\tilde{k}$	Rychlostní konstanta regenerace ethanolu
$\vec{r}$	Rychlost spotřeby ethanolu
$\tilde{r}$	Rychlost regenerace ethanolu
$\vec{r}$	Celková rychlost rovnovážné reakce
$K$	Rovnovážná konstanta

Rychlost spotřeby ethanolu (dopředná reakce):

$$\vec{r} = -\vec{k} \cdot (x_0 - x) \quad (9)$$

Rychlost regenerace ethanolu (zpětná reakce):

$$\tilde{r} = \tilde{k} \cdot x \quad (10)$$

Celková rychlost reakce je rozdílem rychlosti dopředné a zpětné:

$$\vec{r} = -\vec{k} \cdot (x_0 - x) - \tilde{k} \cdot x \quad (11)$$

V rovnovážném stavu platí:

$$t = \infty; \vec{r} = \tilde{r}; x = x_e \quad (12)$$

Dosazením (12) do (11) pro rovnovážný stav platí:

$$-\vec{k} \cdot (x_0 - x_e) = \tilde{k} \cdot x_e \quad (13)$$

Vyjádřením experimentálně nepřístupné  $\tilde{k}$  z (13):

$$\tilde{k} = -\frac{\vec{k} \cdot (x_0 - x_e)}{x_e} \quad (14)$$

Dosazením (14) do rovnice (11) pro celkovou rychlost:

$$\vec{r} = -\vec{k} \cdot (x_0 - x) + \frac{\vec{k} \cdot (x_0 - x_e)}{x_e} \cdot x \quad (15)$$

Úpravou:

$$\vec{r} = \frac{\vec{k}}{x_e} \cdot [(x_0 - x_e) \cdot x - (x_0 - x) \cdot x_e] \quad (16)$$

Roznásobení a vytknutí  $x_0$ :

$$\vec{r} = \frac{\vec{k} \cdot x_0}{x_e} \cdot (x - x_e) \quad (17)$$

Diferenciace:

$$\vec{r} = -\frac{dx}{dt} = \frac{\vec{k} \cdot x_0}{x_e} \cdot (x - x_e) \quad (18)$$

Separace proměnných:

$$-\frac{x_e}{\vec{k} \cdot x_0} \cdot \frac{1}{dt} = \frac{(x - x_e)}{dx} \quad (19)$$

Integraci v mezích  $t = 0$ ;  $x = x_0$  a  $t = \infty$ ;  $x = x_e$ :

$$-\frac{\vec{k} \cdot x_0}{x_e} \cdot \int dt = \int \frac{1}{(x - x_e)} dx \quad (20)$$

$$-\frac{\vec{k} \cdot x_0}{x_e} \cdot t = \ln\left(\frac{x - x_e}{x_e}\right) - \ln\left(\frac{x_0 - x_e}{x_e}\right) \quad (21)$$

V rovnováze lze dovést pro rovnovážnou konstantu:

$$K = \frac{\vec{k}}{\tilde{k}} = \frac{[produkt]}{[reaktant]} = \frac{x_0 - x_e}{x_e} \quad (22)$$

Dosazením (22) do (21):

$$-\frac{\vec{k} \cdot x_0}{x_e} \cdot t = \ln\left(\frac{x - x_e}{x_e}\right) - \ln K \quad (23)$$

Úpravou:

$$\ln K - \frac{\vec{k} \cdot x_0}{x_e} \cdot t = \ln\left(\frac{x - x_e}{x_e}\right) \quad (24)$$

Výraz na levé straně představuje celkovou rychlostní konstantu rovnovážné reakce, proto platí:

$$\frac{\vec{k} \cdot x_0}{x_e} = (\vec{k} + \tilde{k}) \quad (25)$$

Dosazením z (25) do (24) dostáváme rovnici přímky  $y = -a \cdot t + b$ :

$$-(\vec{k} + \bar{k}) \cdot t + \ln K = \ln \left( \frac{x - x_e}{x_e} \right) \quad (26)$$

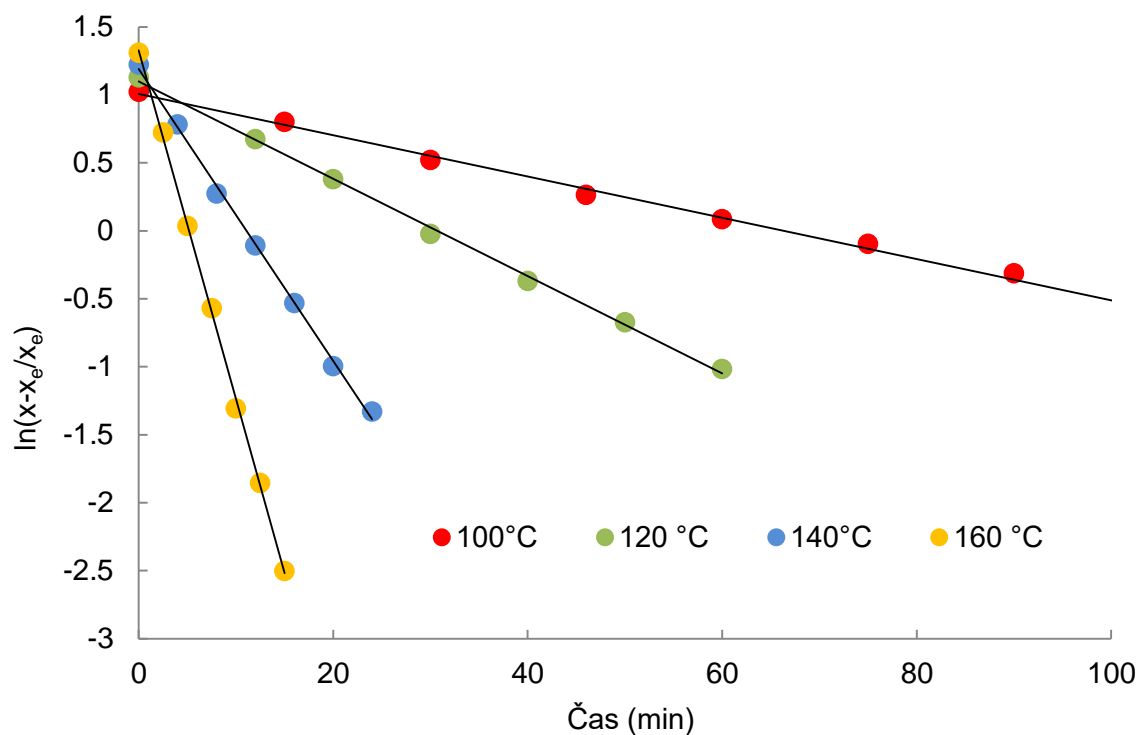
Kde:

$$y = \ln \left( \frac{x - x_e}{x_e} \right) \quad a = (\vec{k} + \bar{k}) \quad b = \ln K$$

Odlogaritmováním dostaneme konečný vztah pro koncentraci ethanolu v čase  $t$ , který zahrnuje současně i rovnovážnou konstantu reakce  $K$  a celkovou rychlostní konstantu  $(\vec{k} + \bar{k})$ :

$$x = x_e \cdot \left[ 1 + K \cdot e^{-(\vec{k} + \bar{k}) \cdot t} \right] \quad (27)$$

Je třeba upozornit na fakt, že se v kinetickém vztahu objevuje současně i termodynamická rovnovážná konstanta, která ač lze definovat poměrem rychlostních konstant dopředné a zpětné reakce, musí současně splňovat i definiční podmínky dané termodynamickým vyjádření podílu koncentrací produktů a reaktantů reakce. Aby byla tato podmínka splněna, musí být reakce v obou směrech stejného, v tomto případě prvního řádu. Nesmí se lišit stechiometrie děje ani jeho molekularita. V případě esterifikační respektive transesterifikační reakce jsou tyto podmínky splněny, protože děje probíhají v obou směrech prakticky totožným mechanismem.



**Obrázek 45** Linearizovaná závislost koncentrace ethanolu v čase pro různé teploty izotermální alkoholýzy oligomerní kyseliny mléčné, linearizováno dle rovnice 26; hodnoty pro 180 °C pro přehlednost vynechány

Rovnovážná koncentrace  $x_e$  vystupuje na obou stranách kinetické rovnice (ve výrazu pro  $y$  a ve skryté podobě v rovnovážné konstantě  $K$ , viz rovnice 22). Tento parametr byl nastaven tak, aby byly experimentální body závislosti vyneseny dle rovnice 26 v jedné přímce. K nalezení hodnoty  $x_e$  byl využit iterační výpočet, kde jako argument posloužil Pearsonův korelační koeficient přímkové závislosti. Parametr  $x_e$  byl nastavován tak, aby hodnota korelačního koeficientu byla maximální tj. blízká jedné. Hodnotu rovnovážné koncentrace je možno stanovit také experimentálně po dostatečně dlouhém reakčním čase. U provedených měření, kde se systém přiblížil rovnováze je patrné, že se hodnoty nalezené iterací s reálnou koncentrací ethanolu v rovnováze dobře shodují. Linearizací nalezené parametry přímkových závislostí shrnuje následná tabulka:

**Tabulka 13** Kinetické parametry alkoholýzy oligomeru LA ve vztahu k ethanolu

Teplota (°C)	$x_0$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$(\vec{k} + \tilde{k})$ (min <sup>-1</sup> )	$K$	$x_e$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$R^2$	$t_{1/2}$ (min)	Konverze (%)
100 (LA)*	290	-0.1643	0.921	148.00	0.995	4.22	60.8
100	387	-0.0152	2.736	102.44	0.996	45.66	72.9
120	387	-0.0359	3.009	94.67	0.999	19.28	75.0
140	387	-0.1093	3.354	88.03	0.999	6.34	76.7
160	387	-0.2563	3.771	82.19	0.999	2.70	78.3
180	387	-0.3520	4.827	66.99	0.997	1.97	82.3

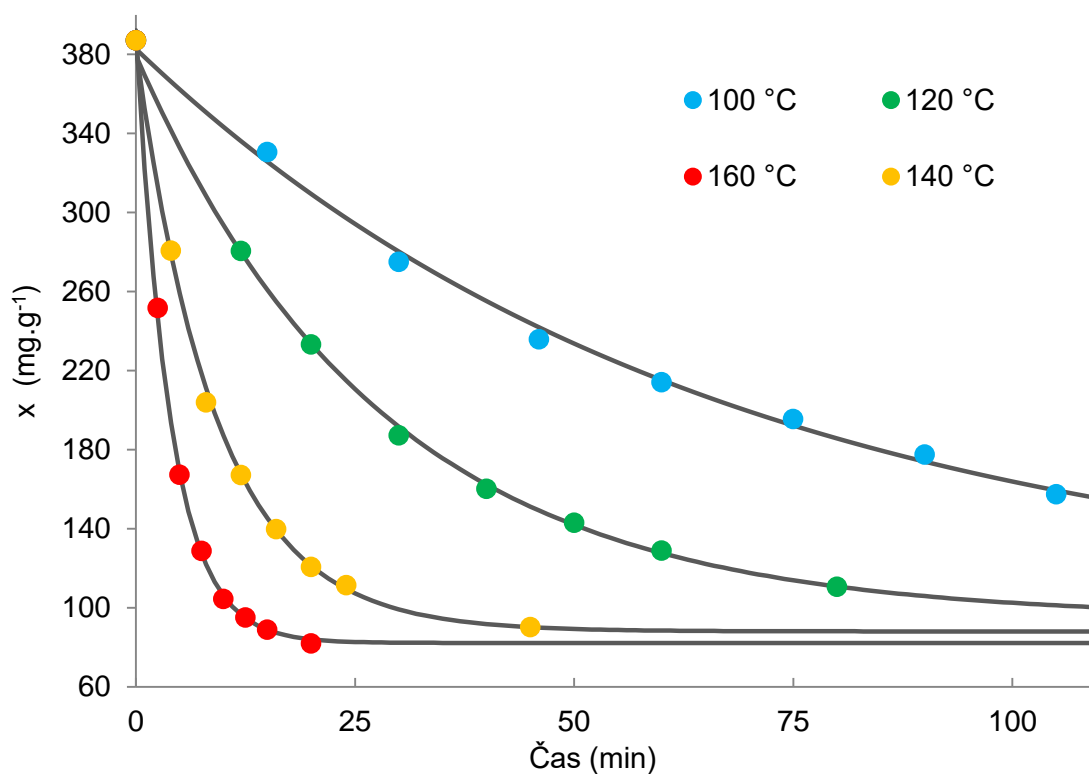
\*Srovnávací hodnoty získané stejnou metodou pro 80% roztok kyseliny mléčné

Z tabulky vyplývají obecné trendy izotermální alkoholýzy oligomerní LA ethanolem. Rychlost reakce v měřeném intervalu 100-180 °C vzrůstá cca 23 krát. Se vzrůstající teplotou klesá rovnovážné zastoupení nezreagovaného volného ethanolu ve směsi. Tento trend je ve shodě s teorií, kdy u endotermických reakcí, kterou transesterifikace je, má teplota pozitivní vliv na složení v rovnováze ve vztahu k vznikajícímu produktu. Změny jsou způsobeny nesterijnou citlivostí změny aktivační energie dopředné a zpětné reakce. Konverze je uvedena ve vztahu k ethanolu. Pro srovnání byla experimentálně proměřena rychlost úbytku ethanolu v reakční směsi pro případ přímé esterifikace kyseliny mléčné ve formě 80 % vodného roztoku. Z nalezených hodnot je jasné, že přímá esterifikace probíhá mnohem rychleji než transesterifikace. Rychlost esterifikace při 100 °C je stejná jako rychlost transesterifikace při cca 150 °C, respektive cca desetkrát rychlejší než transesterifikace při stejné teplotě. Z tohoto zjištění také vyplývá důvod, proč je autokatalytická alkoholýza prakticky neproveditelná. Výraznější reaktivita ethanolu s karboxylovou skupinou v porovnání s transesterifikací esterové vazby vede k rychlému „zániku“ karboxylových konců oligomerů jejich esterifikací. Karboxylové konce oligomerů schopné vytvářet autokatalytické prostředí jsou tak eliminovány. Přednostní esterifikaci reaktivnějších konců oligomerů navíc napomáhá velký molární přebytek ethanolu vůči koncům na začátku alkoholýzy. Z tohoto lze usuzovat, že většina vody vázané v koncových skupinách oligomeru je uvolněna do reakčního prostředí a může tak být odstraněna destilací. Proti pozitivu využití přímé esterifikace z hlediska rychlosti reakce však stojí dosažená konverze. Ta je ovlivněna negativně přítomnou vodou v systému, jak bylo předpokládáno v teoretickém úvodu objasňující racionalitu využití oligomerní LA namísto vodného roztoku. Pro využití oligomerní LA jako vstupního materiálu pro přípravu EtLA dále nahrává celkově vyšší koncentrace EtLA v rovnováze. Přítomnost vody v reakčním prostředí „ředí“, není však patrná z údajů o konverzi. Ve



skutečnosti pro výrobu stejného množství EtLA z kyseliny mléčné v porovnání s použitým oligomerem při 160 °C je potřeba cca 2x větší objem reaktoru. Odtud plyne také energetická úspora při následné separaci produktu destilací, kdy je nutné odpařit a zkondenzovat poloviční množství reaktantů. V metodách přímé syntézy se navíc využívá několikanásobného molárního přebytku ethanolu, který se do reakce nemůže zapojit ani teoreticky, pouze posouvá chemickou rovnováhu ve směru k produktu a musí být zbytečně redistilován a navrácen zpět do systému.

Ze získaných parametrů rovnice č. 27 byly sestaveny modelové závislosti průběhu úbytku ethanolu v čase. Je patrná velmi dobrá shoda modelového průběhu s reálným. Hodnoty pro alkoholýzy při 180 °C nejsou zaneseny, skutečný reakční čas se již značně odchyluje od vzorkovacího intervalu, který byl v tomto případě 60 s. Doba k prohřátí a zchlazení reaktoru vnáší do měření značnou experimentální chybu, zejména u prvních vzorků.



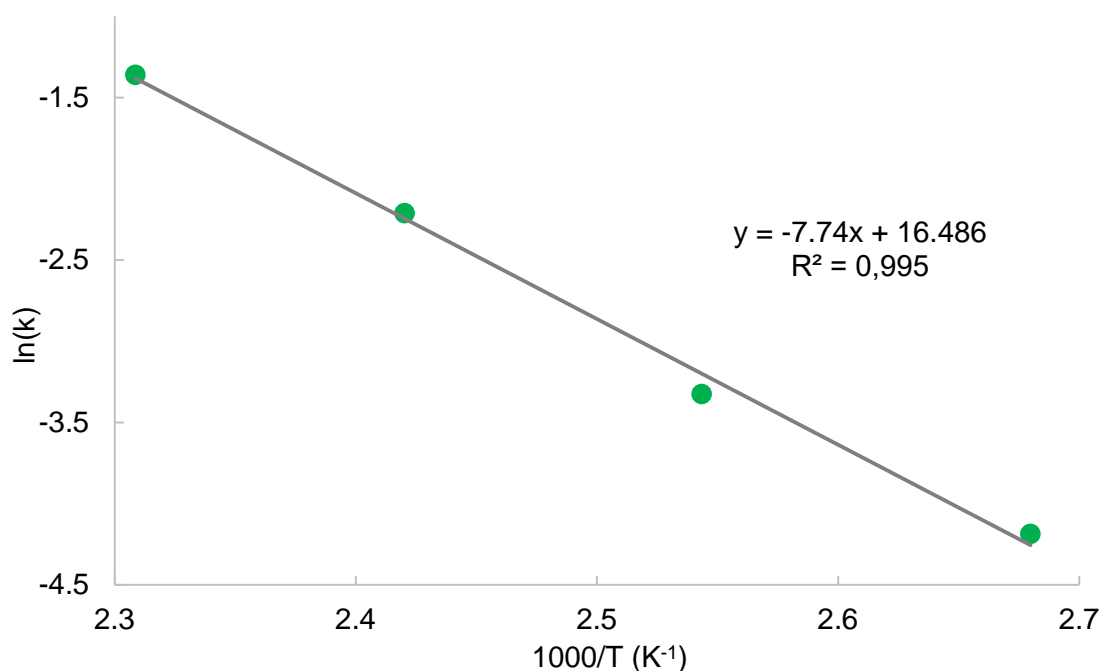
**Obrázek 46** Experimentální (body) a modelové průběhy (čáry) koncentrace ethanolu v reakční směsi při izotermální transesterifikaci oligomerní LA

Ze získaných rovnovážných konstant pro různé teploty byla stanovena aktivační energie procesu. K získání hodnoty aktivační energie a preexponenciálního faktoru byla využita linearizovaná forma Arrheniovy rovnice:

$$\ln k = \frac{-E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T}\right) + \ln A \quad (28)$$

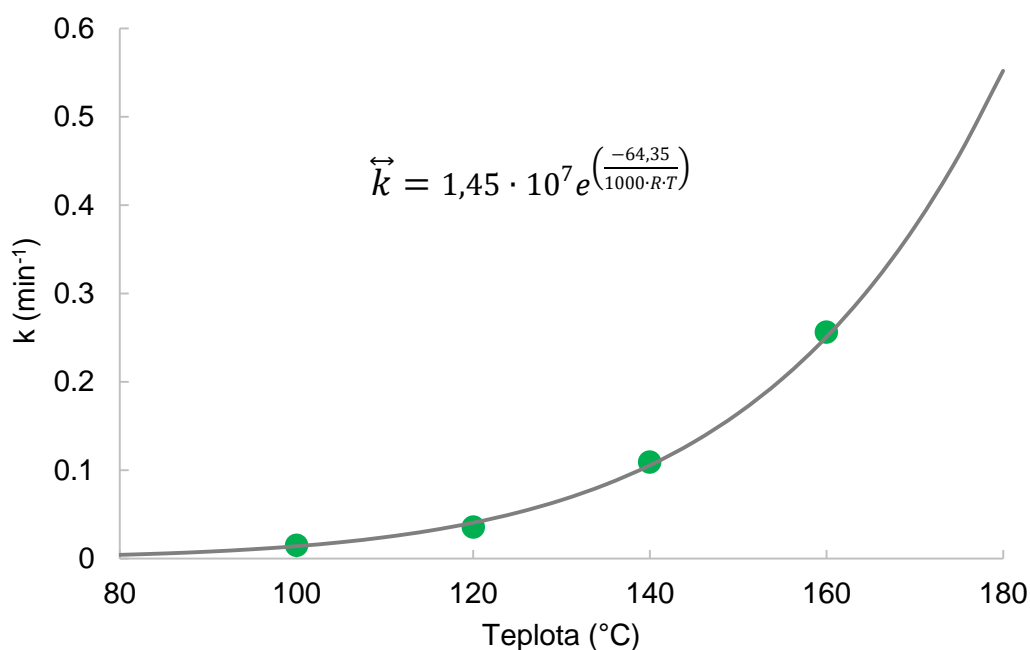
Kde:  $E_a$  = Aktivační energie,  $R$  = univerzální plynová konstanta,  $T$  = termodynamická teplota,  $A$  = preexponenciální faktor

Aktivační energie alkoholýzy oligomerní LA ethanolom za přítomnosti 1 mol%  $\text{FeCl}_3$  jako katalyzátoru je rovna:  $E_a = 64,35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  a preexponenciální faktor:  $A = 1,45 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$



**Obrázek 47** Arrheniův diagram pro rychlostní konstanty alkoholýzy oligomerní LA

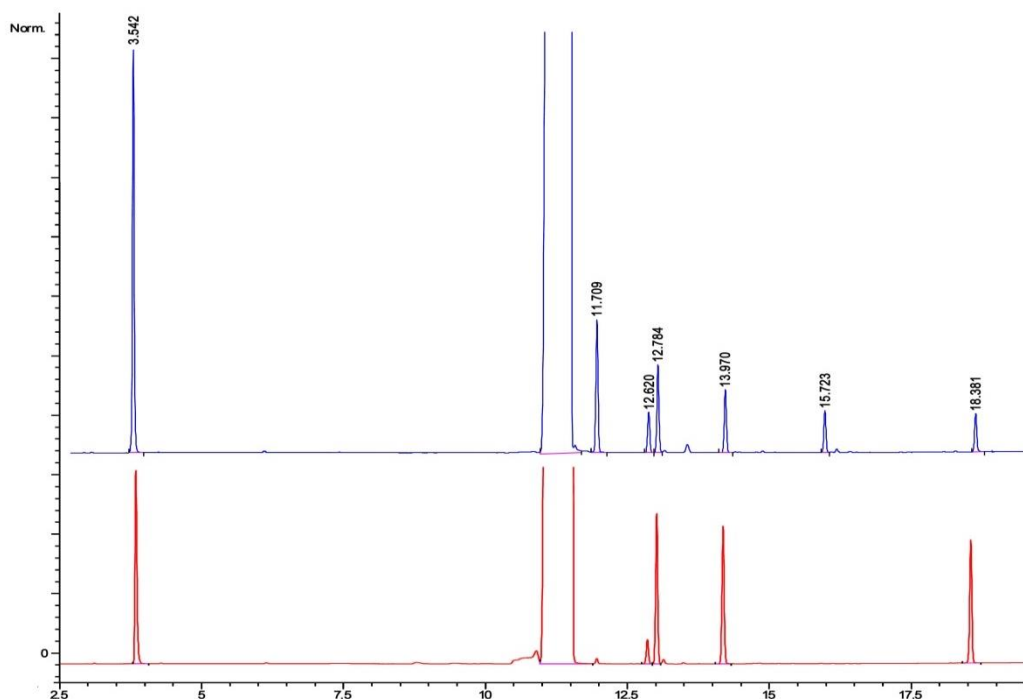
Z nalezených konstant byla sestrojena závislost rychlostní konstanty alkoholýzy na teplotě:



**Obrázek 48** Závislost rychlostní konstanty alkoholýzy oligomerní LA ethanolom na teplotě (platí pro katalýzu 1 mol%  $\text{FeCl}_3$  a ekvimolárním zastoupení reaktantů)

### 3.4.3.5 Čistota ethyllaktátu

Čistota EtLA připraveného v laboratorním měřítku metodou neizotermální alkoholýzy oligomeru LA bezvodým ethanolem s následnou frakcionací směsi byla kontrolována pomocí plynové chromatografie, kyselosti, obsahu vody, indexu lomu a enantiometrické čistoty dle úhlu stáčení polarizovaného světla a srovnána s vzorky EtLA značky Sigma-Aldrich o udávané čistotě větší jak 99 %. Vzorek byl směsný z celkem připravených 6 kg EtLA.



**Obrázek 49** Srovnání GC chromatogramů laboratorně připraveného EtLA (modrá) se vzorkem od Sigma-Aldrich (červená)

Srovnáním chromatogramů je patrná částečná schoda kontaminantů obsažených v laboratorně připraveném a komerčním ethyllaktátu, některé píky se podařilo ztotožnit a jejich relativní plochu udává následující tabulka:

**Tabulka 14** Srovnání obsahu kontaminantů u připraveného EtLA a vzorku Sigma-Aldrich

Ret. čas (min)	Sloučenina	Obsah (%) Lab. EtLA	Obsah (%) S-A
3,54	ethanol	0,63	0,28
11,28	EtLA	98,59	99,00
11,71	?	0,25	-
12,62	?	0,08	0,04
12,78	Dimer EtLA	0,17	0,24
13,79	?	0,12	0,23
15,72	?	0,08	-
18,38	Trimer EtLA	0,08	0,21

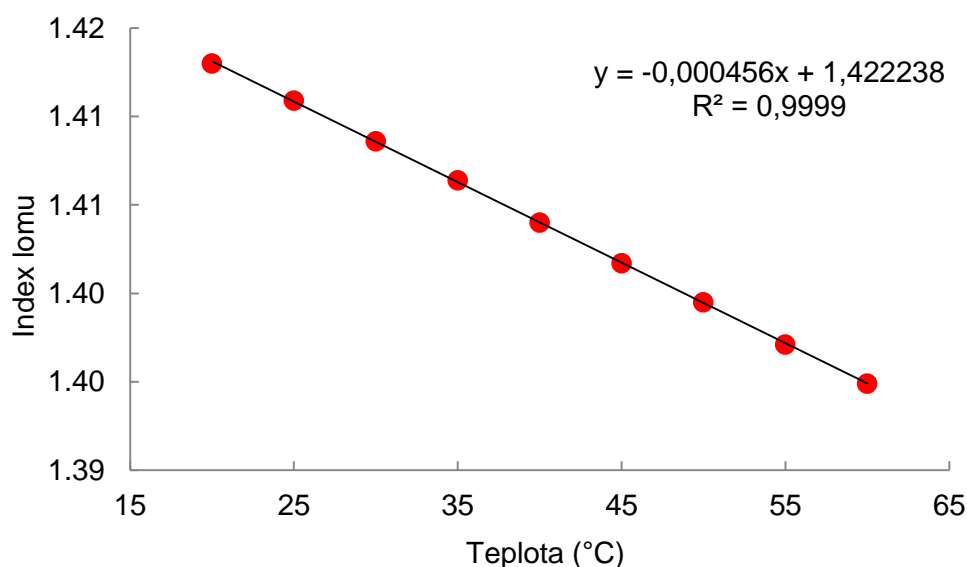
Oba měřené vzorky EtLA obsahují ethanol. U obou jde o hlavní příměs. Laboratorně připravený EtLA obsahuje ethanolu více z důvodu frakcionace směsi v přítomnosti katalyzátoru i neřízeného refluxu v destilační koloně. Naopak dimeru a trimeru EtLA obsahuje laboratorní vzorek méně. Neidentifikované píky ve v laboratorním vzorku mohou pocházet z použitého ethanolu (denaturační činidla), nebo kyseliny mléčné, která obsahuje v závislosti na postupu výroby v malém množství i jiné organické kyseliny, alkoholy apod.

**Tabulka 15** Srovnání ukazatelů čistoty připraveného EtLA se vzorky komerčních EtLA

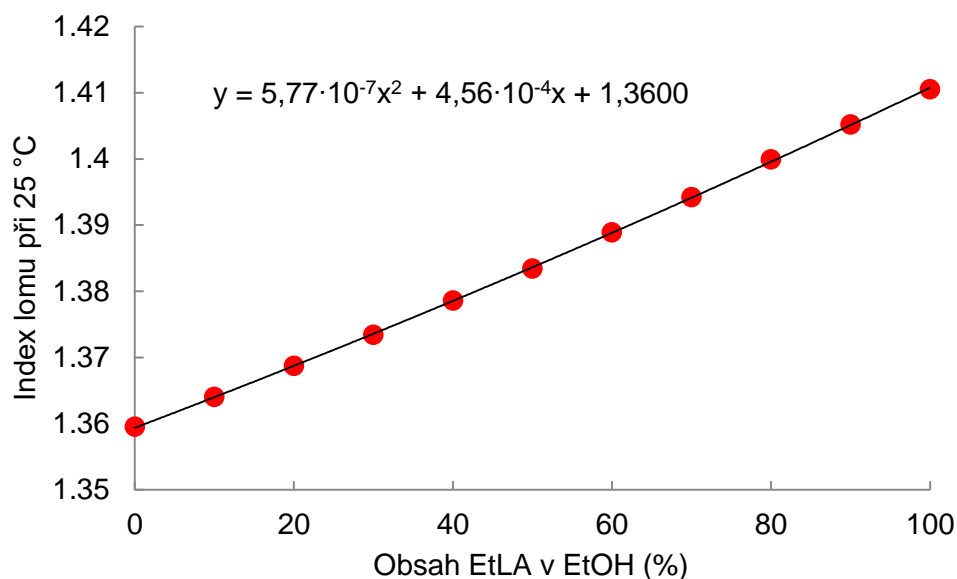
Veličina	Tab. hodnota	Laboratorně připravený	Alfa-Aesar	Sigma- Aldrich	„no name“ Čínský
Obsah vody (%)	-	0,067	0,132	0,034	0,041
Kyselost mg KOH.g <sup>-1</sup>	-	0,474	2,583	0,481	0,206
$[\alpha]_D^{25}$ (°)	11,30	10,89	10,70	10,99	10,94
Index lomu (20 °C)	1,413-1,414	1,4132	1,4131	1,4131	1,4129

Z tabulky je patrné, že laboratorně připravený EtLA, nikterak nevybočuje ukazateli jakosti v porovnání s komerčně dostupnými vzorky vyráběnými jinou metodou. Na finální čistotu EtLA má hlavní vliv fáze frakční destilace. Získaná čistota je proto spíše otázkou ekonomiky provozu destilačního zařízení, kdy příprava „zbytečně“ čistého produktu vede ke snížení výkonu destilace a tím její energetické a časové náročnosti.

Pro možnost měření obsahu EtLA ve směsích s ethanolem i kontrolu čistoty byla stanovena v literatuře nedostupná závislost indexu lomu EtLA na teplotě a na složení binární směsi EtLA-ethanol:



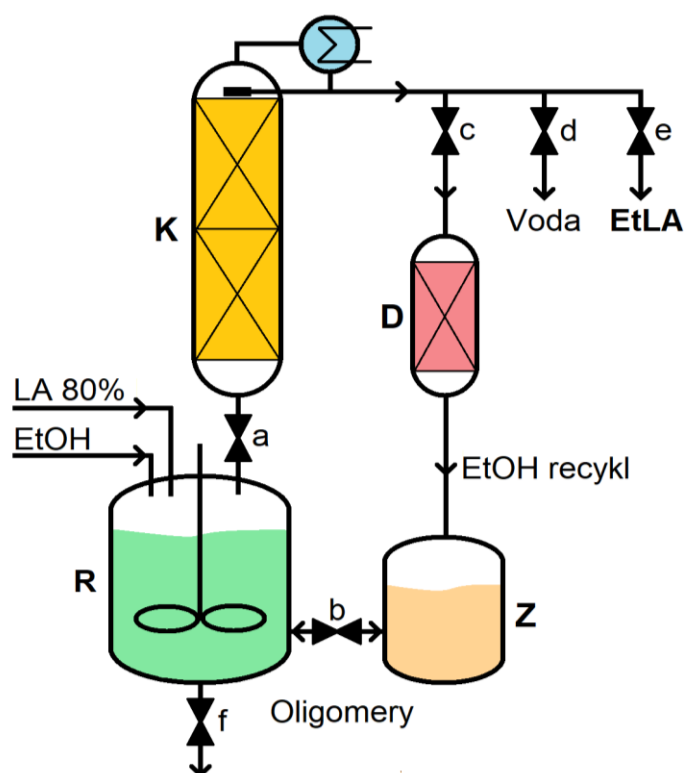
**Obrázek 50** Závislost indexu lomu ethyllaktátu na teplotě (měřeno na laboratorně připraveném EtLA)



**Obrázek 51** Závislost indexu lomu směsi EtLA-Ethanol při 25 °C

#### 3.4.3.6 Návrh nového způsobu výroby bezvodého ethyllaktátu

Celý výše popsáný proces zahrnující oligomeraci vodného roztoku kyseliny mléčné, jeho transesterifikaci na ethyllaktát a oligomerní estery, i následnou separaci tří složek směsi destilací bylo možno realizovat v jediném reaktoru. I přesto získaný ethyllaktát dosahuje vysoké čistoty a malého obsahu vody. Na základě získaných poznatků bylo navrženo nové technologické schéma výroby bezvodého ethyllaktátu:



**Obrázek 52** Návrh semikontinuální výrobní technologie přípravy bezvodého ethyllaktátu

Celý proces oligomerace, transesterifikace a destilace probíhá shodně s laboratorními experimenty v jediném reaktoru **R** spojeného s destilační kolonou **K** a pomocným zásobníkem **Z**. Příprava EtLA probíhá v časově rozlišených fázích. Nevyužitý volný ethanol lze zpětně dehydrovat v dehydrátoru **D**. Výrobní cyklus začíná napuštěním vodného roztoku kyseliny mléčné do reaktoru. Destilační kolona je k reaktoru připojena ventilem (a) a během autokatalytické oligomerační fáze slouží k oddělení kyseliny mléčné od kondenzátu – vody. Voda odstraněná během kondenzace kyseliny je ze systému odváděna ventilem (d). Ostatní ventily jsou během oligomerační fáze uzavřeny. Po dosažení potřebného polymeračního stupně oligomeru je ventil (a) uzavřen a do reaktoru je napuštěn bezvodý ethanol spolu s rozpuštěným homogenním katalyzátorem. V uzavřeném reaktoru **R** dochází k alkoholýze oligomeru za autogenního tlaku, dle zvolené alkoholýzní teploty. Po dosažení potřebné konverze je opět otevřen ventil (a) spojující reaktor s kolonou **K**. Poté probíhá separace složek směsi v reaktoru. První opouští systém nezreagovaný volný ethanol přes otevřený ventil (c). Azeotropický ethanol je veden přes dehydrátor **D** do zásobníku **Z**. Druhou frakcí je volná voda, která již nemohla vytvořit azeotrop s ethanolovou frakcí, ta je odvedena do odpadu ventilem (d). Třetí frakcí je ethyllaktát, který je odváděn ze systému přes ventil (e). V reaktoru zůstane nakonec bezvodý oligomerní zbytek tvořený hlavně dimerem a trimerem EtLA a přidaným homogenním katalyzátorem. Zbytek s katalyzátorem je odveden do zásobníku **Z** přes ventil (b). Poté je do prázdného reaktoru opět napuštěna čerstvá kyselina mléčná k autokatalytické oligomeraci v dalším cyklu výroby a proces se opakuje. Po skončení oligomerace v druhé šarži výroby je do reaktoru vrácen přes ventil (b) obsah zásobníku **Z** tj. oligomerní zbytek obsahující homogenní katalyzátor a redehydatovaný volný ethanol z předchozího cyklu. Do reaktoru se přidá potřebné množství ethanolu k dosažení vyrovnané látkové bilance a začne následující alkoholýzní fáze. Další opakování procesu je shodné. Proces je možné opakovat, dokud množství nečistot akumulující se v systému nedosáhne zvoleného maxima. Ukončení série výrobních cyklů je provedeno po poslední destilaci, kdy v reaktoru zůstávají oligomery, katalyzátor a nečistoty. Tento zbytek je odveden ventilem (f) do odpadu.

Navržená technologie vhodná pro malo- až střednětonážní výrobu EtLA vykazuje v porovnání se soudobými technologiemi popsány v kapitole 2.5.3. několik výhod. Technologický celek je složen pouze z běžných jednotkových operací a nevyžaduje speciální instrumentaci. Koncepčně je podobný systémům s vysokým stupněm integrace procesů, jako např. u reaktivní destilace. Jde v principu o speciální případ reaktivní destilace s reakcí uskutečňovanou ve vařáku destilačního zařízení. Liší se však od reaktivní destilace časovou segregací jednotlivých operací, nedochází tak ke snížení stupňů volnosti při řízení procesu. Předřazenou oligomeraci eliminuje množství vody v systému na minimum. Nevzniká proto problém se ztrátou produktu v azeotropické směsi voda-EtLA. Vzniklý EtLA je prakticky bezvodý. Předřazená oligomerace umožňuje v kombinaci se šaržovitou autokatalytickou oligomerací zpracovat prakticky jakoukoliv kyselinu mléčnou s proměnným obsahem vody i nečistot. Množství nečistot se projeví na počtu uskutečnitelných pracovních cyklů. V případě odvedení nečistot se ztrácí jen suroviny obsažené v destilačním zbytku. Odstranění vody před alkoholýzou vede k posunutí chemické rovnováhy směrem k produktu. Není proto nutné transesterifikovat molárním přebytkem alkoholu. Nepoužitý alkohol nemusí být destilován ani redehydatován, jako tomu je např. u pervaporačního způsobu výroby. Při ekvimolárním zastoupení reaktantů zůstává v reakční směsi po reakci jen cca 1/5 z původního ethanolu.

Toto množství nezpůsobuje technologický ani ekonomický problém pro opakovanou dehydrataci některým ze známých způsobů. K rehydrataci je dostatečný časový prostor během oligomerační fáze. Technologie využívá účinnou a levnou homogenní katalýzu. Katalyzátor se nespotřebovává, je přenášen spolu s uchovaným destilačním zbytkem do alkoholýzní fáze dalšího výrobního cyklu. Oligomerní estery, které již neobsahují prakticky žádnou vodu, se do systému vrací až ve chvíli, kdy je z něj odstraněna voda oligomerací. Tím se znovuvyužití oligomerního zbytku liší v porovnání s ostatními způsoby výroby EtLA, kde je oligomerní podíl sice recyklován, avšak je vždy přiváděn do styku s čerstvou LA obsahující vodu. Jednou vzniklé bezvodé estery, byť oligomerní, jsou znovu zbytečně hydrolyzovány. Oligomery uchované do dalšího cyklu alkoholýzy kompatibilizují oligomer LA s ethanolem. Je tak možné využít oligomery i vyšších polymeračních stupňů, které se již v bezvodém ethanolu při zvolené teplotě nerozpouštějí na homogenní roztok. Materiálová účinnost systému je porovnatelná s kontinuálním způsobem výroby. Ke ztrátě materiálu dochází při odvádění nečistot spolu s oligomerním zbytkem. Počet uskutečnitelných cyklů mezi odvedením nečistot závisí stejně jako u jiných výrob na čistotě vstupních surovin. Při desetinásobném opakování cyklu s výtěžkem 65 % EtLA v každém z nich je materiálová konverze LA vyšší než 95%. Ještě vyššího výtěžku lze dosáhnout oddělením dimeru EtLA vakuovou destilací ze zbytku před jeho vypuštěním do odpadu. Dimer může být shodně uchován v zásobníku a využit při první alkoholýze nového cyklu. Obsah dimeru ve zbytku při ekvimolárním zastoupení reaktantů je cca 75 %. Navržená technologie může pracovat také při neizotermálních podmínkách v beztlakém režimu, kdy je k refluxu směsi využita destilační kolona s nastavením děliče toku na totální reflux. Kyselina mléčná obsahuje z fermentační výroby celou škálu látek biologického původu, mnohé z nich jsou těkavé a způsobují senzorické závady kyseliny. Při předřazené oligomeraci je značná část těchto těkavých látek odstraněna spolu s kondenzátem. Způsob výroby lze využít univerzálně i pro výrobu jiných těkavých esterů kyseliny mléčné. Takovouto flexibilitu výrobního zařízení kontinuálně pracující systémy zpravidla nenabízejí.

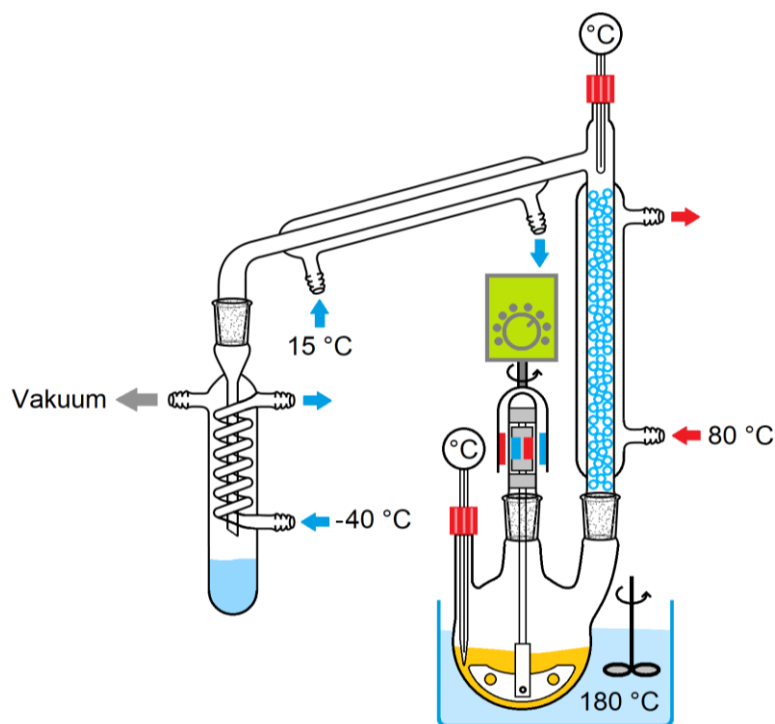
### 3.5 Oligomerace ethyllaktátu

Dalším krokem k získání vysokomolekulárního PLA z ethyllaktátu je zvládnutí jeho transesterifikace na oligomer vhodný k následné termické depolymeraci na laktid. Ethyllaktát jako ester mající ve své struktuře hydroxylovou skupinu lze vnímat současně jako alkohol. Za vhodných podmínek je tak možné ethyllaktát polymerovat prostřednictvím kondenzační reakce, kdy hydroxylová skupina transesterifikuje esterovou vazbu za současného uvolnění molekuly ethanolu. Tato reakce neprobíhá bez přítomnosti vhodného katalyzátoru. Ethyllaktát je při teplotě varu 154 °C vůči oligomeraci netečný, což usnadňuje jeho čištění destilací. Odtud plyne jedna z výhod oproti kyselině mléčné jako základní suroviny pro přípravu polymerů.

#### 3.5.1.1 Aparaturní vybavení oligomerace EtLA

K měření aktivity vybraných katalyzátorů i experimentální oligomerace do malých i vysokých polymeračních stupňů byla sestavena aparatura umožňující oligomeraci za varu reakční směsi i kontrolu všech hlavních parametrů ovlivňující výsledek a rychlost oligomerace. Hlavní specifikem oligomerů ethyllaktátu je nutnost kontinuálního oddělování kondenzujícího ethanolu od ethyllaktátu. Oligomerace byla prováděna v první fázi za

neizotermálních podmínkách, kdy teplota varu reakční směsi s postupující konverzí EtLA postupně roste. Ve druhé fázi je teplota udržována konstantní za současného snižování tlaku, obdobně jako u kondenzace kyseliny mléčné. K oddělení ethanolu od par EtLA slouží zvenčí vyhřívaná destilační kolona - parciální chladič. Teplota kolony je udržována nad teplotou kondenzace ethanolu při daném tlaku v aparatuře. Současně je však dostatečně nízká k záchytu a refluxu ethyllaktátu zpět do reakční baňky. Toto řešení umožňuje značný rozdíl teplot varu EtLA a ethanolu. Vzhledem k celkově malému množství ethanolu uvolněného kondenzací, rozloženého do dlouhého časového úseku, nelze využít v malém měřítku prosté destilační kolony, kterou páry současně destilujícího EtLA rychle prohřejí a ten je poté ze systému volně destilován. Využitím vyhřívané kolony bylo možné dosáhnout prakticky ideálního rozdělení směsi ethanol-EtLA a tím i kvantitativního výtěžku oligomeru. Vzhledem k nárůstu viskozity oligomeru s rostoucím polymeračním stupněm byla aparatura vybavena kotvovým míchadlem kopírujícím svým tvarem spodní třetinu reakční baňky. K vyloučení možných netěsností v ložisku hřídele míchadla byla zkonstruována magnetická spojka přenášející rotační pohyb přes skleněnou stěnu nástavce míchadla. K urychlení přenosu ethanolových par z oligomeru byl pod hladinu oligomeru zaváděn teplem dusík. Množství dusíku bylo regulováno regulátorem hmotnostního průtoku a bylo tak stálé i přes změny tlaku v aparatuře. Reakční baňka byla vyhřívána v olejové lázni s konstantní teplotou, která rovněž určovala maximální teplotu v pokročilých fázích oligomerace. Páry ethanolu byly kondenzovány ve vodním chladiči a dále zachyceny v destilační předloze vybavené vymrazovací částí, kterou byl cirkulován ethanol chlazený na teplotu - 40 °C. K chlazení cirkulujícího ethanolu byl zkonstruován kompresorový chladicí agregát. Vymrazování zajišťuje ochranu olejové vývěvy. Kvantitativně zachycený kondenzát umožňoval hrubou orientaci o průběhu kondenzace dle objemu získaného kondenzátu. Tlak v aparatuře byl řízen škrtícím ventilem na vývěvě a měřen rtuťovým U-trubicovým vakuometrem vlastní konstrukce opatřeným elektronickým snímáním výšky hladiny rtuti.



**Obrázek 53** Hlavní části aparatury použité k oligomeraci ethyllaktátu

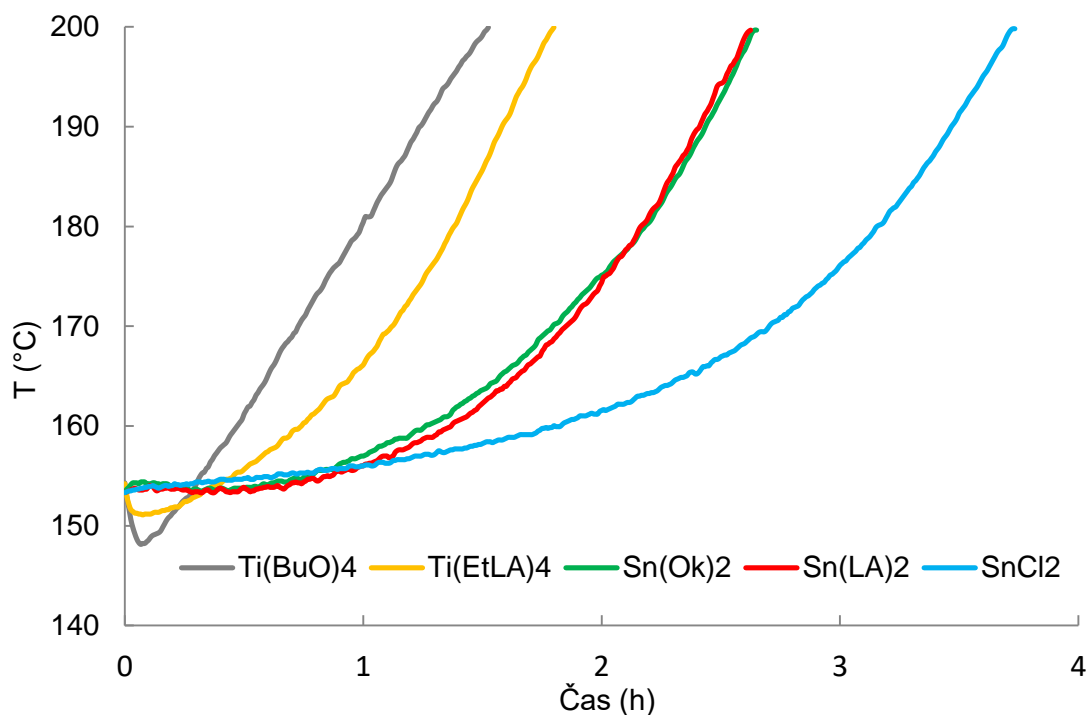




**Obrázek 54** Uspořádání experimentu při oligomeraci EtLA

### 3.5.1.2 Výběr transesterifikačního katalyzátoru oligomerace EtLA

Posouzení katalytického účinku vybraných látek na rychlost transesterifikace ethyllaktátu na oligomer byla zvolena podobná metoda jako při alkoholýze oligomerní LA ethanolem. Ethyl laktát byl za definovaných podmínek oligomerován v přítomnosti testovaného katalyzátoru. Teplota varu oligomeru byla zaznamenávána do dosažení teploty 200 °C. Rychlost nárůstu teploty respektive doba potřebná k dosažení 200 °C ukazuje na účinnost katalýzy. Všechny katalyzátory byly testovány v molárním poměru k ethyllaktátu 1:2000. Ostatní podmínky experimentu: množství EtLA 150 g, průtok  $N_2$  40 ml.min<sup>-1</sup>, teplota parciálního chladiče 85 °C, míchání 600 ot.min<sup>-1</sup>, teplota olejové lázně 220 °C, tlak atmosférický, záznam teploty automatický v intervalu 1 min. Katalyzátor byl přidán při dosažení teploty varu čistého EtLA.

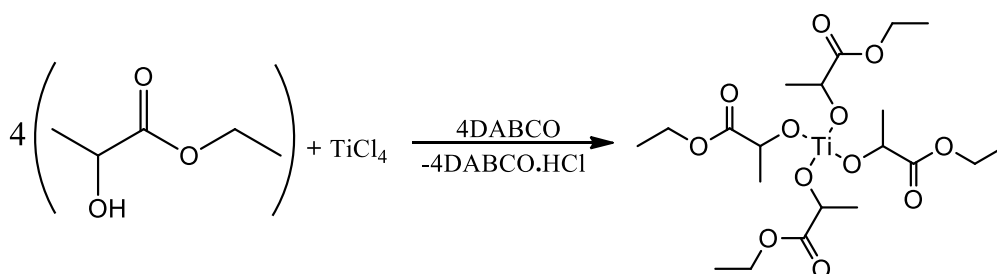


**Obrázek 55** Průběh teploty varu EtLA v přítomnosti různých katalyzátorů

Experimentálně prověřované katalyzátory byly vybrány s ohledem na předchozí zkušenosti s přípravou laktidů z oligomerů kyseliny mléčné [142]. Jde hlavně o sloučeniny cínu. Oligomerace ethyllaktátu díky katalyzátoru přímo souvisí s přípravou laktidů. Katalyzátor přidaný v oligomerační fázi již v oligomeru zůstává a je proto vhodné, aby byl současně i dobrým katalyzátorem back-biting depolymerace za vzniku laktidu. Nejmenší byť stále využitelnou aktivitu vykazuje chlorid cínatý, tento katalyzátor je však vhodný k přípravě laktidů. Nejpoužívanější katalyzátor pro přípravu i polymeraci laktidů 2-ethylhexyl cínatý– $\text{Sn}(\text{Ok})_2$  dosáhne stejného stupně polymerace o cca 30% kratší čas. Má však dvojnásobnou molekulovou hmotnost, čili je spotřeba takového katalyzátoru při stejném molárním zastoupení dvojnásobná. Vůbec nejaktivnějším katalyzátorem je butoxid titaničitý– $\text{Ti}(\text{BuO})_4$ . Aktivita je tak velká, že ethanol uvolňovaný transesterifikací dokonce na přechodnou dobu snižuje teplotu varu směsi. Tento katalyzátor je neškodný vůči životnímu prostředí a ve vodě rychle hydrolyzuje na  $\text{TiO}_2$ . Zbylé katalyzátory byly experimentálně syntetizovány za účelem zvýšení čistoty polymeračního prostředí, a to  $\text{Ti}(\text{EtLA})_4$  tj. titanát, kde alkoxid tvoří samotný ethyllaktát a laktát cínatý  $\text{Sn}(\text{LA})_2$ . Předpokladem bylo, že organické titanáty budou mít obecně obdobnou aktivitu a nemusí jít proto o butoxid. Aby se do polymeračního prostředí nezanášely další látky, byl připraven titanát tvořený přímo ethyllaktátem ve funkci alkoxidu tj. s vazbou na centrální atom titanu prostřednictvím kyslíkového atomu hydroxylové skupiny na EtLA. Využitím tohoto katalyzátoru je jediným „cizorodým“ prvkem v polymeračním systému samotný centrální atom titanu. Obdobný důvod vedl k přípravě laktátu cínatého. Ve srovnání s oktoátem cínatým jde rovněž o sůl karboxylové kyseliny, avšak laktát je polymeračnímu prostředí ethyllaktátu bližší. Z grafu je patrné, že tyto předpoklady se dobře shodují s realitou, kde  $\text{Ti}(\text{EtLA})_4$  vykazuje podobnou vysokou katalytickou aktivitu srovnatelnou s  $\text{Ti}(\text{BuO})_4$ . Obdobně průběh vývoje teploty s použitím laktátu cínatého věrně kopíruje křivku získanou za katalýzy oktoátem cínatým. Katalytický účinek bude mít nejspíše

stejnou podstatu a závisí pouze na přítomnosti cínu s oxidačním číslem +2 vázaným na karboxylovou kyselinu.

Ti(EtLA)<sub>4</sub> byl syntetizován z TiCl<sub>4</sub> reakcí s bezvodým ethyllaktátem. Postup přípravy byl následující: Celkem 9,12 g EtLA bylo v kulové dvouhrdlé baňce o objemu 50 ml s magnetickým míchadlem a přívodem dusíku smíseno po kapkách s celkem 3,66 g TiCl<sub>4</sub> (molární poměr 4:1). Směs se ihned po přidavku TiCl<sub>4</sub> barví do sytě žluté barvy (komplex titanu se zbytkovou kyselinou mléčnou v EtLA). Směs je nutné chladit vodou, aby netékal vznikající chlorovodík. Chlorovodík ve směsi byl kvantitativně odstraněn neutralizací pomocí aminu diazabicyklooktanu (DABCO). Pevný amin v množství 8,69 g byl předem rozpuštěn v dalších 9,12 g EtLA. Ihned po smísení roztoků dochází ke srážení hydrochloridu aminu. Sraženina byla odstředěna a čirý lehce nažloutlý produkt ve formě 50% roztoku Ti(EtLA)<sub>4</sub> v EtLA uchován. Hydrolýzou připraveného roztoku a následným žíháním vzniklého TiO<sub>2</sub> byl stanoven gravimetricky obsah Ti(EtLA)<sub>4</sub> na 49,3 %.



**Obrázek 56** Příprava Ti(EtLA)<sub>4</sub> s neutralizací HCl pomocí diazabicyklooktanu

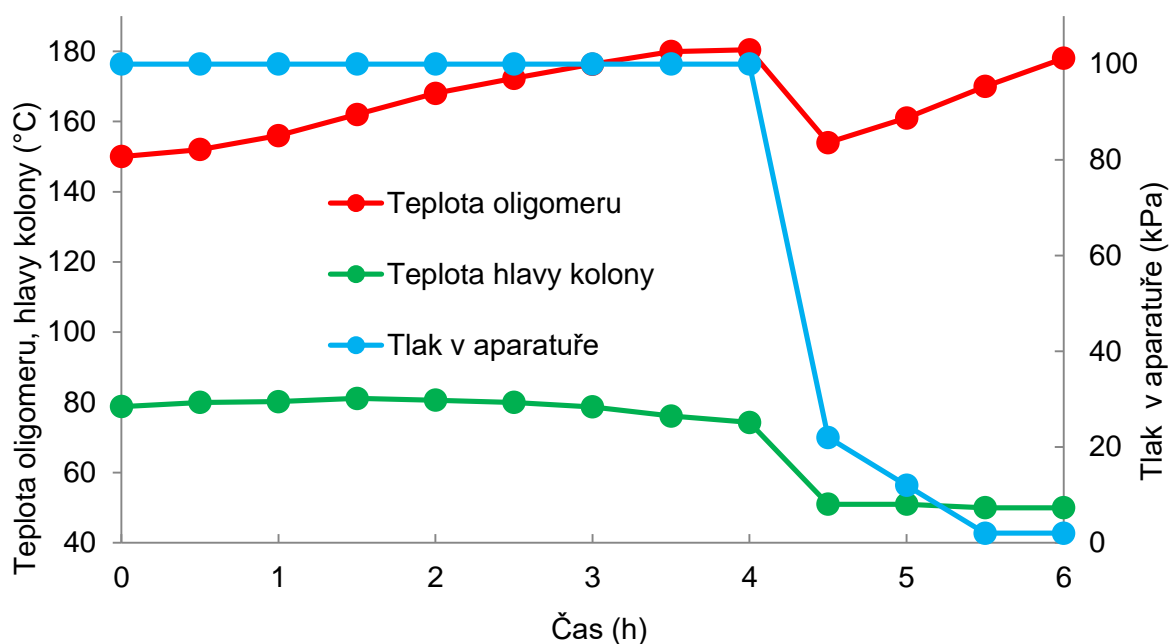
Katalyzátory na bázi cínu byly dále využity k experimentálnímu ověření přípravy laktidu, titanáty pak na experimenty s polykondenzací ethyllaktátu do vysokého molekulové hmotnosti.

### 3.5.2 Podmínky oligomerace ethyllaktátu

Ethyllaktát připravený metodou popsanou v kapitole 3.4.3.2. byl po smísení s katalyzátorem přímo v aparatuře zbaven za studena rozpuštěných plynů (kyslíku) evakuováním aparatury na tlak <100 Pa za intenzivního míchání. Aparatura byla poté propláchnuta dusíkem a byl spuštěn ohřev olejové lázně i cirkulačního termostatu vyhřívajícího destilační kolonu. Detaily oligomerace shnuje následující tabulka:

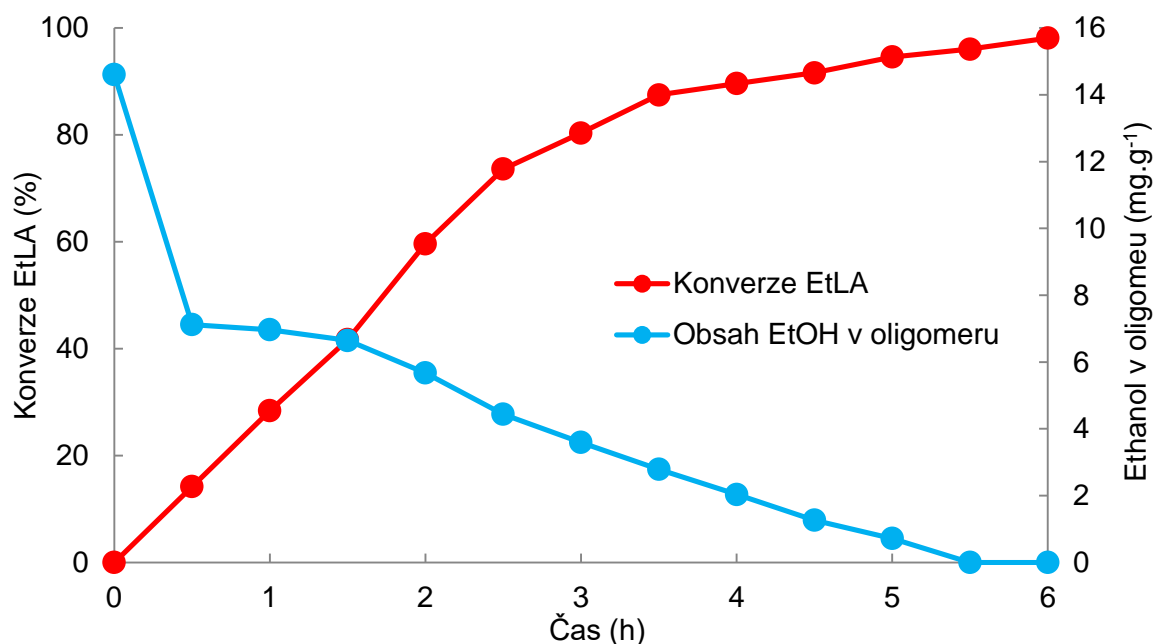
**Tabulka 16** Podmínky optimalizované oligomerace ethyllaktátu

Parametr	Hodnota
Množství monomeru	200 g
Teplota lázně	180 °C
Koncentrace katalyzátoru	0,01-0,1 mol%
Průtok dusíku	40 cm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>
Teplota parciálního chladiče/kolony	80 °C po přechodu na vakuum 50 °C



**Obrázek 57** Průběh základních parametrů v čase oligomerace ethyllaktátu, katalýza  $\text{Sn}(\text{LA})_2$  v množství 0,05 %mol

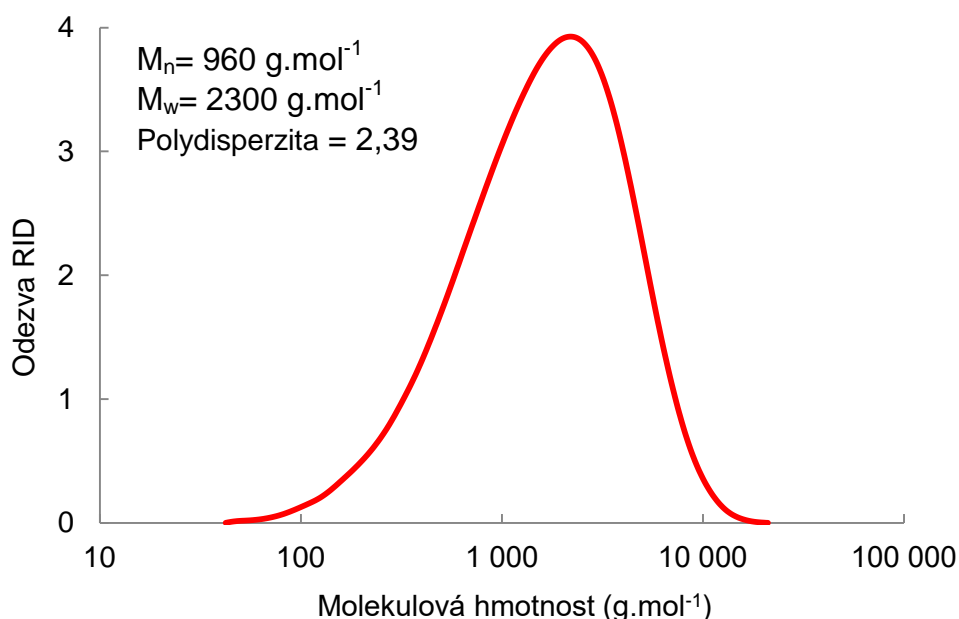
Jak je patrné z obr. 57, oligomerace byla vedena až do 4 h od startu za atmosférického tlaku. Tento časový úsek je charakteristický postupným nárůstem teploty varu směsi v důsledku úbytku monomeru a růstu koncentrace netěkavých oligomerů. Po dosažení zvolené maximální teploty byl spuštěn vakuový systém. Snížení tlaku vyvolá opětovně pokles teploty varu, který se však s postupující kondenzací opět postupně vrací k maximální teplotě dané teplotou olejové lázně. Teplota par v hlavě destilační kolony odpovídala teplotě varu kondenzujícího ethanolu. Ve chvíli snižování tlaku je množství destilujícího kondenzátu tak malé, že se teplota v hlavě kolony vyrovná s teplotou ohřevného pláště kolony a s poklesem tlaku v aparatuře již dále neklesá.



**Obrázek 58** Konverze EtLA a obsah volného EtOH v oligomeru během oligomerace, katalýza  $\text{Sn}(\text{LA})_2$  v množství 0,05 %mol

Pomocí plynové chromatografie byl monitorován úbytek monomeru v reakčním prostředí a obsah volného ethanolu. Ze závislosti obsahu volného ethanolu v oligomeru je patrný rychlý pokles v počáteční fázi oligomerace. Ten je způsoben destilací ethanolu obsaženého již v použitém ethyllaktátu. Další klesající trend je dán narůstající teplotou prostředí, úbytkem konců molekul uvolňující ethanol a v druhé fázi i klesajícím tlakem. V poslední fázi v čase 5,5 h byl snížen tlak na hodnotu 2 kPa za účelem odstranění zbylého volného ethyllaktátu, který jako těkavá složka negativně ovlivňuje čistotu připravovaného laktidu při dalším zpracování oligomeru. Množství volného ethanolu v této fázi klesá pod mez detekce. To ukazuje na fakt, že kinetika vzniku ethanolu je v této fázi již pomalejší než rychlost odstraňování kondenzátu destilací. Oligomerace probíhala prakticky s kvantitativním výtěžkem, ztrátou byl pouze vydestilovaný zbytek neoligomerovaného ethyllaktátu v závěru kondenzace. Ten je vzhledem ke konverzi dosahující v tomto čase oligomerace cca 96 % zanedbatelný. Oligomerace byla ukončena po 6 h od počátku. Pokud by se tak nestalo, přešla by oligomerace do pomyslné druhé fáze transesterifikace oligomerů za vzniku produktů o vysoké molekulové hmotnosti, jak bude popsáno níže. Oligomery připravené touto cestou vykazují změnu barvy do žluta až oranžova podle typu a množství použitého katalyzátoru.

Distribuce molekulové hmotnosti oligomeru je vychýlena od přirozené (nejpravděpodobnější) distribuce k oligomerům menší délky.



**Obrázek 59** Distribuce molekulových hmotností připraveného oligomeru EtLA

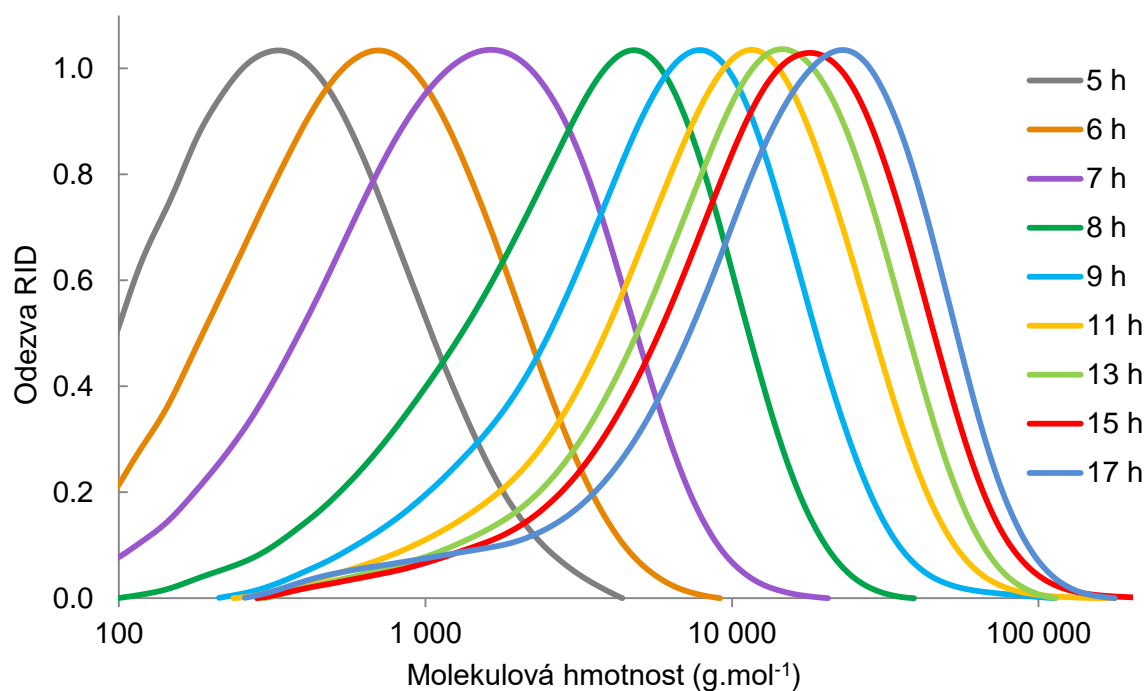
Pro přípravu laktidů jsou vhodné oligomery se střední molekulovou hmotností cca 1000-1500 g.mol<sup>-1</sup> [61]. Jelikož laktid vzniká zpětnou depolymerací od hydroxylového konce oligomeru, je rychlost vzniku laktidu závislá na počtu molekul. Změna karboxylového konce oligomeru na ester v porovnání s oligomerem připraveným z kyseliny mléčné nemá na rychlost vzniku laktidu vliv. Oligomer příliš vysoké molekulové hmotnosti proto není vhodný pro pomalejší depolymeraci na laktid. Naopak oligomery kratších délek obsahují i větší množství těkavého monomeru, dimerů a trimerů, které se odpařují během pyrolýzy na laktid a tím jej kontaminují.

Připravený oligomer se svou délkou blíží optimu. Směrodatná je hodnota číselně střední molekulové hmotnosti definující počet depolymerovatelných konců. Takto připravované oligomery byly využity k následné přípravě laktidů.

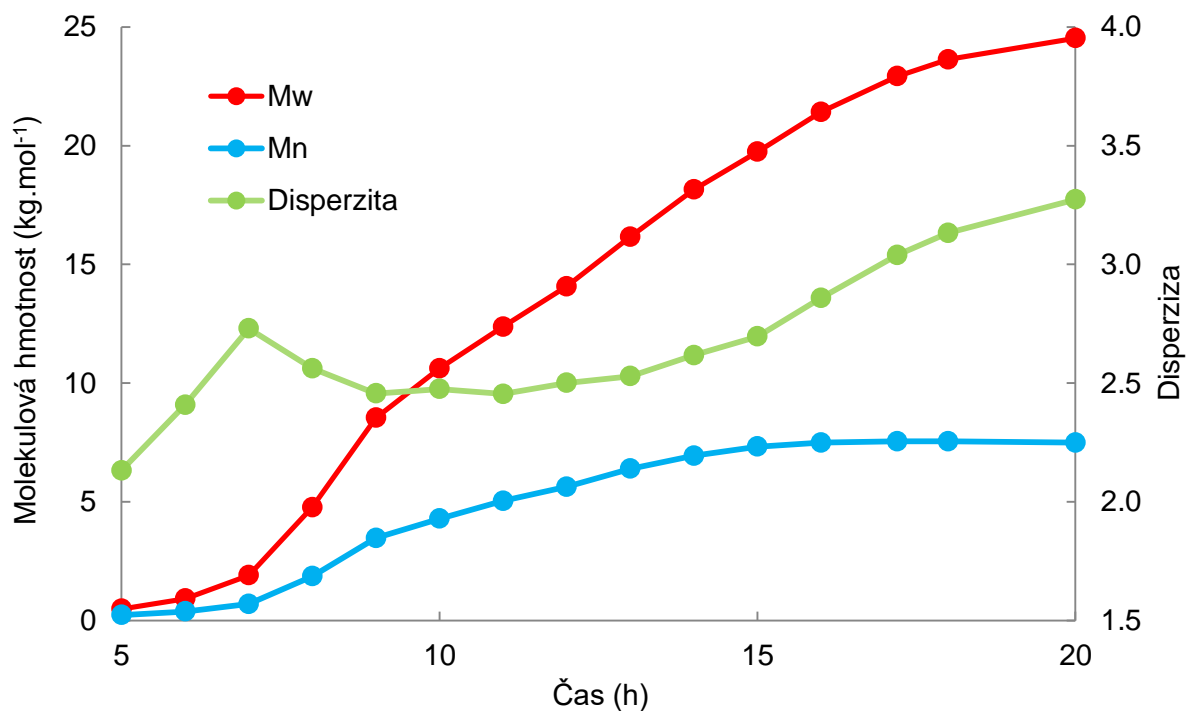
### 3.5.3 Polymerace EtLA do vysoké molekulové hmotnosti

Původním zaměřením disertační práce měl být výzkum v oblasti polytransesterifikace v pevné fázi u vysokomolekulárních polyesterů připravených z ethyllaktátu. To vyžadovalo přípravu polymerů z EtLA o molekulové hmotnosti minimálně 20-30 kg.mol<sup>-1</sup>. Dalším krokem bylo zvlákňování oligomerů na vlákna o definovaném průměru, mající tak přesně definovanou difúzní dráhu i plochu. Změny molekulové hmotnosti během polytransesterifikace v pevné fázi však byly zcela zanedbatelné a vyvolané nejspíše vytěkáním laktidů a kratších oligomerů během procesu. Z tohoto důvodu bylo od dalšího výzkumu v této oblasti upuštěno a byla rozvinuta koncepce přípravy laktidů v EtLA. Již během přípravy vysokomolekulárních prepolymerů EtLA se ukázalo několik podstatných nedostatků diskvalifikujících tuto metodu v porovnání s klasickým postupem přípravy PLA s využitím ROP laktidů. Dosažení potřebného polymeračního stupně je silně vázáno na použitý katalyzátor transesterifikace. Ideální katalyzátor nebyl nalezen. Látky vykazující nižší katalytickou aktivitu jako oktoát cínatý nevedou ke vzniku vysokomolekulárního produktu potřebné délky. Aktivnější katalyzátory jako zmíněné titanáty lze využít a transesterifikace probíhá i při molekulové hmotnosti přesahující 10 kDa. Během oligomerace dochází k nekontrolovatelnému rozvoji degradačních vedlejších reakcí, které vedou k postupnému tmavnutí polymeru až do prakticky černého zbarvení. Všechny zkoušené katalyzátory vykazují vzhledem k transesterifikaci i způsobované degradaci neselektivní aktivitu. I s využitím titánátů jako Ti(BuO)<sub>4</sub> a Ti(EtLA)<sub>4</sub> je rychlost polykondenzace nedostatečná a vyžaduje reakční časy 15-30 h. Polymer vystavený takto dlouho teplotám cca 160-180 °C je nejen sině zbarvený, ale v mnohých případech i natolik racemizovaný, že jej není možné krystalizovat, což je podmínkou polymerace v pevné fázi. Polykondenzaci do vysokých stupňů je vhodné vzhledem k racemizaci i zbarvení uskutečňovat při celkově nižší teplotě nepřesahující 165 °C. Další postup využití připravených a dostatečně krystalizovatelných polymerů se skládal z přípravy vláken extruzí. PLA s molekulovou hmotností cca 20 kg.mol<sup>-1</sup> nedosahuje kritické délky řetězců a tavenina se chová jako kapalina bez větší soudržnosti. Z tohoto důvodu byl prepolymer zvlákňován, resp. vytlačován jako monofilament již jako zkrystalizovaný pod teplotou tání, avšak nad teplotou skelného přechodu, typicky při 135 °C. K vytlačování „pevného“ polymeru byl zkonstruován pístový vytlačovací stroj poháněný pneumatickým válcem. K vytlačování vlákna o průměru 0,6 mm bylo třeba tlaku v komoře 10-14 MPa. Připravená vlákna byla dále po dobu 20-30 h polytransesterifikována v pevné fázi v proudu suchého dusíku při teplotě 140-150 °C. Žádná pozorovatelná změna molekulové hmotnosti však nenastala. Vzhledem k velmi omezeným možnostem jak proces polymerace v pevné fázi ovlivnit (teplota, průtok nosného plynu a čas - bez vlivu na výsledek) bylo od dalšího experimentování upuštěno. Výsledky typické „povedené“ polykondenzace EtLA do vysokého polykondenzačního stupně ilustrují následující obrázky. Počáteční průběh polykondenzace odpovídá podmínkami obrázku č. 57 (str.93) Kondenzace dále pokračovala za konstantních podmínek při teplotě 165 °C a tlaku 2 kPa. Byl využit katalyzátor Ti(EtLA)<sub>4</sub> v množství 0,1 mol% vůči EtLA. Průběh děje byl monitorován pomocí gelové permeační chromatografie.





**Obrázek 60** Změny v distribuci molekulové hmotnosti během polykondenzace EtLA transesterifikací, podmínky: teplota 165 °C, tlak 2 kPa, katalyzátor 0,1 mol%  $\text{Ti}(\text{EtLA})_4$



**Obrázek 61** Vývoj číselné a hmotnostně střední molekulové hmotnosti a distribuce během polymerace EtLA, podmínky: teplota 165 °C, tlak 2 kPa, katalyzátor 0,1 mol%  $\text{Ti}(\text{EtLA})_4$



**Obrázek 62** Ukázka zbarvení připraveného polymeru a polymer po krystalizaci a zvláknění na průměr 0,6 mm

Z obrázku 60 je patrný postup maxima zastoupené frakce oligomeru vyšším molekulovým hmotnostem v čase polymerace i relativní zpomalování polymerace s rostoucím stupněm kondenzace, který je přirozeně způsoben úbytkem kondenzovatelných molekul v systému. Na obrázku 61 je zachycen vývoj číselně a hmotnostně střední molekulové hmotnosti polymeru. Změny v disperzitě polymeru na počátku sledované závislosti jsou způsobeny přechodem z atmosférického tlaku do vakua, kdy je následný pokles disperzity způsoben vydestilováním zbylého monomeru a částečně i dimeru EtLA, čímž je distribuce molekulové hmotnosti v oblasti nízkomolekulárních látek zúžena. Pozdější pozvolný nárůst disperzity je způsoben patrně rozvojem degradačních pochodů. Také srovnáním průběhu číselně a hmotnostně střední molekulové hmotnosti v čase je patrné, že nárůst disperzity způsobuje zastavení růstu číselně střední molekulové hmotnosti. Počet rostoucích molekul je tak v systému v pozdějších fázích již prakticky konstantní. To může být způsobeno rovněž „poškozením“ konců molekul některým z degradačních reakcí, které se tak již nemohou dále zapojovat do polykondenzace. Vyobrazený polymer jasně ukazuje konečné rubínové zbarvení oligomeru po 20 h polykondenzace. I takto degradovaný polymer je ještě krystalizovatelný, což svědčí o nepřilíš vysokém stupni racemizace původního L-isomeru EtLA. Dosažená molekulová hmotnost byla  $M_w = 24500 \text{ g.mol}^{-1}$ . Tato hodnota je srovnatelná s publikovanými výsledky u přímé polykondenzace kyseliny mléčné v tavenině. Zbarvení nelze odstranit přesrážením polymeru, z čehož vyplývá, že je vázáno přímo na jeho řetězcě. Důvod barevné změny není znám, v literatuze bývá označován pouze jako „yellowing phenomena“. Tímto nedostatkem trpí veškeré polymery kyseliny mléčné, bez ohledu na způsob přípravy. Dlouhý reakční čas při přímé polykondenzaci však umožňuje rozvoj jevu do takto extrémní podoby. Během experimentů bylo pozorováno, že při použití racemické kyseliny mléčné je barevná změna značně potlačena. Souvisí proto nejspíše i s konfigurací polymeru.



### 3.6 Příprava laktidů z oligomerů EtLA

Nalezení vhodných podmínek pro přípravu laktidů z připraveného oligomeru bylo soustředěno na tři hlavní parametry ovlivňující výsledek syntézy, a to koncentraci a druh katalyzátoru, teplotu při depolymeraci oligomeru a tlak, při níž depolymerace probíhá. Šlo tedy o experiment se čtyřmi proměnnými, přičemž každá z nich měla tři úrovně. Pro obrovský počet experimentů plynoucí ze všech existujících kombinací parametrů ( $3^4$ ) byl rozsah experimentální práce omezen zavedením několika omezení. Měněné parametry a jejich diskrétní hodnoty shrnuje následující tabulka:

**Tabulka 17** Parametry měněné při přípravě laktidu depolymerací oligo-EtLA

Parametr	Hodnota, značení
Teplota	$T_1 = 215\text{ °C}$ , $T_2 = 230\text{ °C}$ , $T_3 = 245\text{ °C}$
Tlak	$P_1 = 1\text{ kPa}$ , $P_2 = 2\text{ kPa}$ , $P_3 = 4\text{ kPa}$
Druh katalyzátoru	$\text{Sn(LA)}_2$ , $\text{SnCl}_2$ , $\text{Sn(Ok)}_2$
Koncentrace katalyzátoru	0,01 %, 0,05 %, 0,01 % molárně vůči EtLA v oligomeru

Katalyzátor byl v oligomeru přítomen již z jeho přípravy transesterifikací EtLA, se kterou je tento katalyzátor s přípravou laktidu společný. Jeho koncentrace nebyla dále upravována ani kvantifikována. Všechny provedené experimenty se syntézou laktidu depolymerací oligo-EtLA ilustruje následující tabulka:

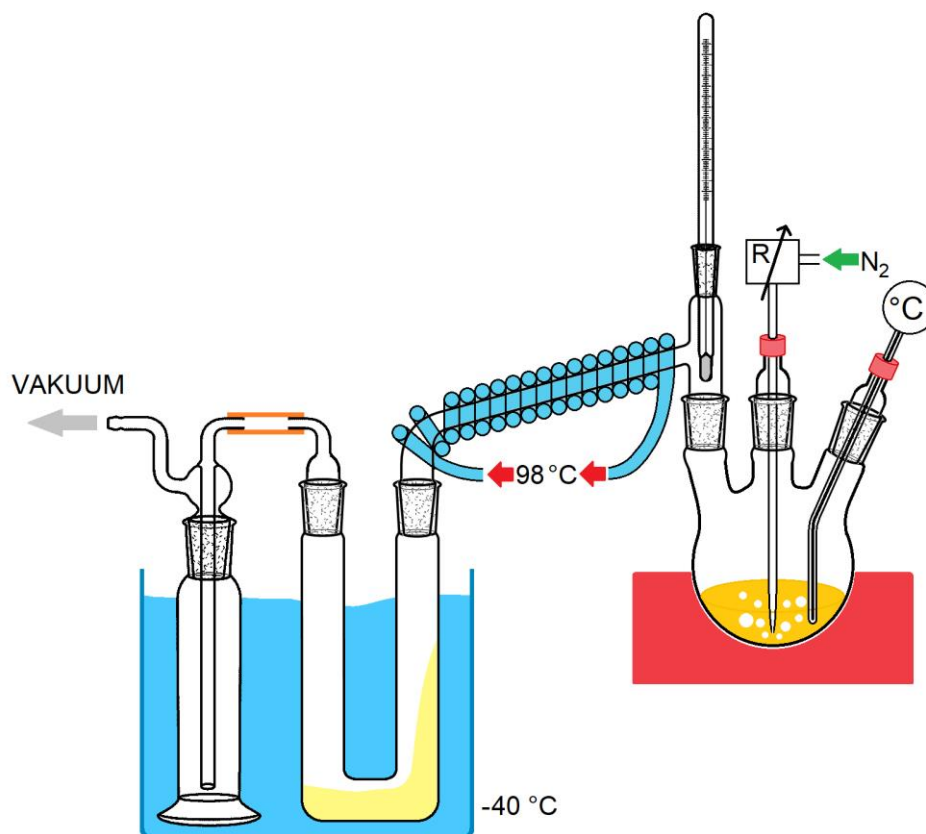
**Tabulka 18** Kombinace experimentálních podmínek pro přípravu laktidu

Druh/koncentrace katalyzátoru	0,01 %	0,05 %	0,1 %
$\text{Sn(LA)}_2$	$T_1P_2$ $T_2P_2$ $T_3P_2$	$T_1P_2$ $T_2P_2$ $T_3P_2$	$T_1P_2$ $T_2P_2$ $T_3P_2$
	$P_1T_2$ $P_2T_2$ $P_3T_2$	$P_1T_2$ $P_2T_2$ $P_3T_2$	$P_1T_2$ $P_2T_2$ $P_3T_2$
$\text{SnCl}_2$	nelze připravit oligomer	$T_1P_2$ $T_2P_2$ $T_3P_2$	$T_1P_2$ $T_2P_2$ $T_3P_2$
		$P_1T_2$ $P_2T_2$ $P_3T_2$	$P_1T_2$ $P_2T_2$ $P_3T_2$
$\text{Sn(Ok)}_2$	neměřeno	$T_1P_2$ $T_2P_2$ $T_3P_2$	neměřeno
		$P_1T_2$ $P_2T_2$ $P_3T_2$	

Hlavním zjednodušením bylo měření závislosti vlivu teploty depolymerace vždy při tlaku  $P_2$ , tj. 2 kPa a obdobně experimenty při různých tlacích byly provedeny jen při teplotě  $T_2$  tj. 230 °C. S koncentrací katalyzátoru  $\text{SnCl}_2$  0,01 % již nelze z EtLA připravit potřebný oligomer. Pro katalyzátor  $\text{Sn(Ok)}_2$  byly měření při minimální a maximální koncentraci katalyzátoru vynechány pro podobnost s  $\text{Sn(LA)}_2$ . Podmínky  $T_2P_2$  resp.  $P_2T_2$  se vždy pro daný katalyzátor a jeho koncentraci opakují. Měření bylo reálně provedeno pouze jednou. Celkový počet experimentů tak klesl na 30.

### 3.6.1 Aparaturní vybavení pro přípravu laktidů

Aparatura pro vývin a destilaci laktidů byla sestavena z tříhrdlé 100 ml baňky. Prostředním hrdlem byl do taveniny oligomeru během depolymerace zaváděn přes regulační ventil dusík v objemu  $30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ . Dusík inertizoval vnitřní prostředí, promíchal taveninu a vynášel páry laktidu dále ke kondenzaci. Při podtlaku v aparatuře plyn značně expanduje a způsobuje bouřlivé rozstřikování taveniny po stěnách baňky, a tím usnadňuje tékání vznikajícího laktidu. Další hrdlo bylo opatřeno termočlánkovým teploměrem sahajícím až ke dnu baňky ke kontrole teploty depolymerace. Třetím hrdlem byly odváděny páry laktidu do přestupníku. Baňka byla vyhřívána topným hnízdem opatřeným plynulou regulací výkonu. Přestupník byl ovinut silikonovou hadicí, kterou během experimentu cirkulovala voda o teplotě  $98^\circ\text{C}$ . Ohřev přestupníku byl nutný z důvodu prevence ztuhnutí laktidu ještě v přestupníku. Teplota tání LL-laktidu je  $96^\circ\text{C}$ . Zkondenzovaný laktid byl z přestupníku veden do U-trubice zanořené v ethanolové lázni chlazené ponorným chladičem na cca  $-40^\circ\text{C}$ . Zde laktid tuhnul a byl spolu s U-trubicí vážen jako výtěžek surového laktidu. Celá „horká“ část aparatury musela být z důvodu zamezení kondenzace a krystalizace laktidu pečlivě zabalena do skelné vaty a alobalu. Vakuový systém aparatury byl složen z rotační olejové vývěvy, izolačního ventilu, zavzdušňovacího ventilu, regulačního škrtkového ventilu, termovodivostního vakuometru a vymrazovací nádoby umístěné v lázni spolu s U-trubicí.



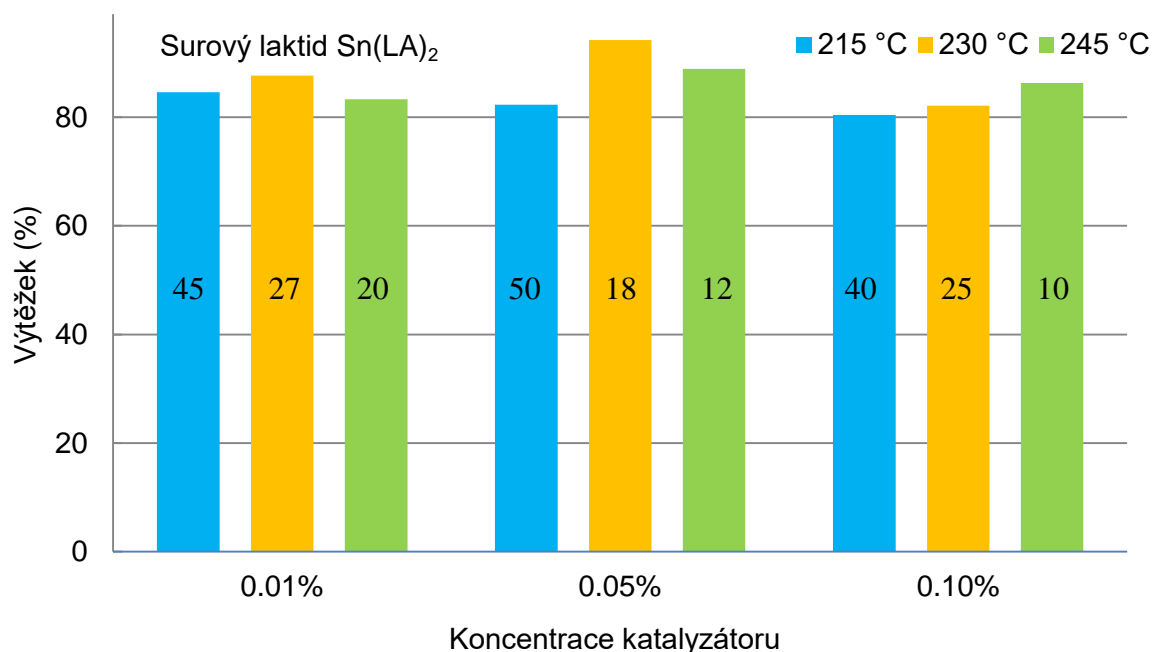
**Obrázek 63** Hlavní části aparatury pro experimentální depolymeraci oligo-EtLA na laktid



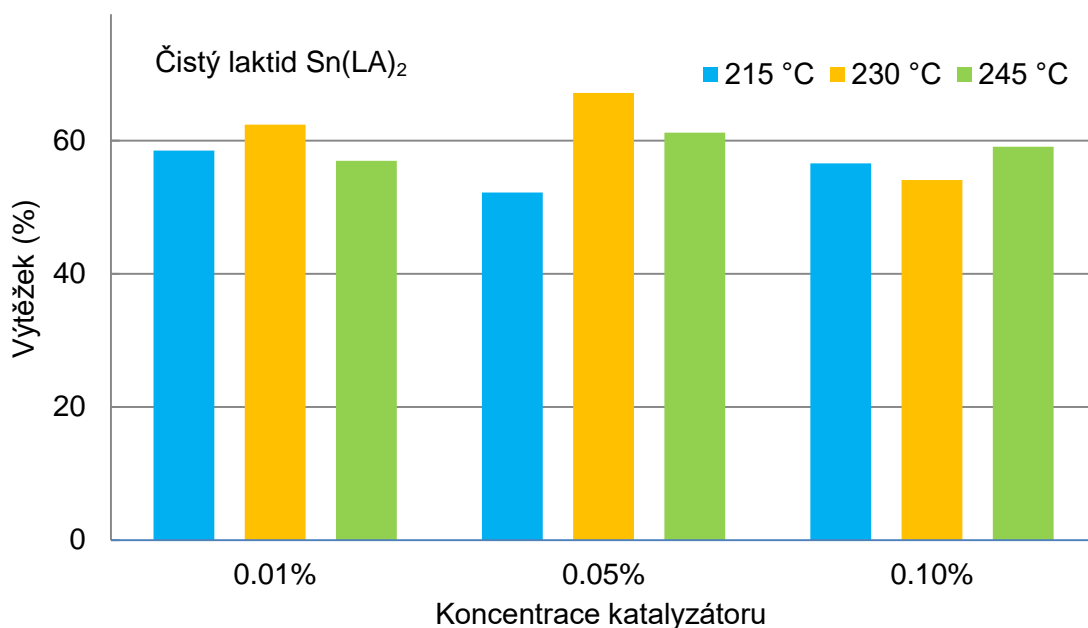
**Obrázek 64** *Uspořádání experimentální přípravy laktidu depolymerací oligo-EtLA*

### 3.6.2 Experimentální procedura

Oligomer s koncentrací a druhem katalyzátoru daným jeho syntézou z EtLA byl v zásobní baňce roztaven v sušárně při teplotě 140 °C. Na každý experiment bylo do reakční baňky naváženo 25 g oligomeru. Vždy pro každou sérii tří teplot nebo depolymeračních tlaků byl oligomer připraven najednou a v celé sérii byl proto použit identický oligomer. Byla sestavena aparatura. Cirkulační termostat a vymrazovací lázeň byly vytemperovány na 98 °C resp. -40 °C. Aparatura byla ještě za studena evakuována na minimální dosažitelný tlak cca 1 Pa a napuštěna dusíkem. Dusík byl přiváděn pod hladinu oligomeru jemnou skleněnou kapilárou rychlostí 30 ml.min<sup>-1</sup>. Za atmosférického tlaku v aparatuře byl oligomer vytemperován na zvolenou teplotu. Spuštěním vakuového systému byl odstartován proces depolymerace a destilace laktidu. Od spuštění vakuového systému byl měřen celkový čas depolymerace. Depolymerace byla ukončena ve chvíli, kdy přestal kapat vznikající laktid z přestupníku do U-trubice nebo po 75 minutách. Tento čas byl zvolen jako maximální a proces byl zastaven i přesto, že laktid ještě pomalu vznikal. U- trubice se surovým laktidem byla vyjmuta a zvážena. Laktid byl poté roztaven pomocí horkovzdušné pistole a jako kapalný převeden do lahvičky s tetrahydrofuranem o hmotnosti surového laktidu. Rozpuštěný laktid byl v lahvičce ochlazen ve vymrazovací lázni na cca -20 °C, kde z roztoku vykristalizoval. Krystalky laktidu byly za studena zfiltrovány, usušeny při 75 °C po dobu 2 h a zváženy. Tento laktid je dále označován jako čistý. Závislosti množství získaného surového a krystalizací přečištěného čistého laktidu a čas nutný k vzniku tohoto množství shnují následující diagramy. Data jsou vynášena do grafů postupně po řádcích a následně po sloupcích tabulky č. 18 (str. 98).

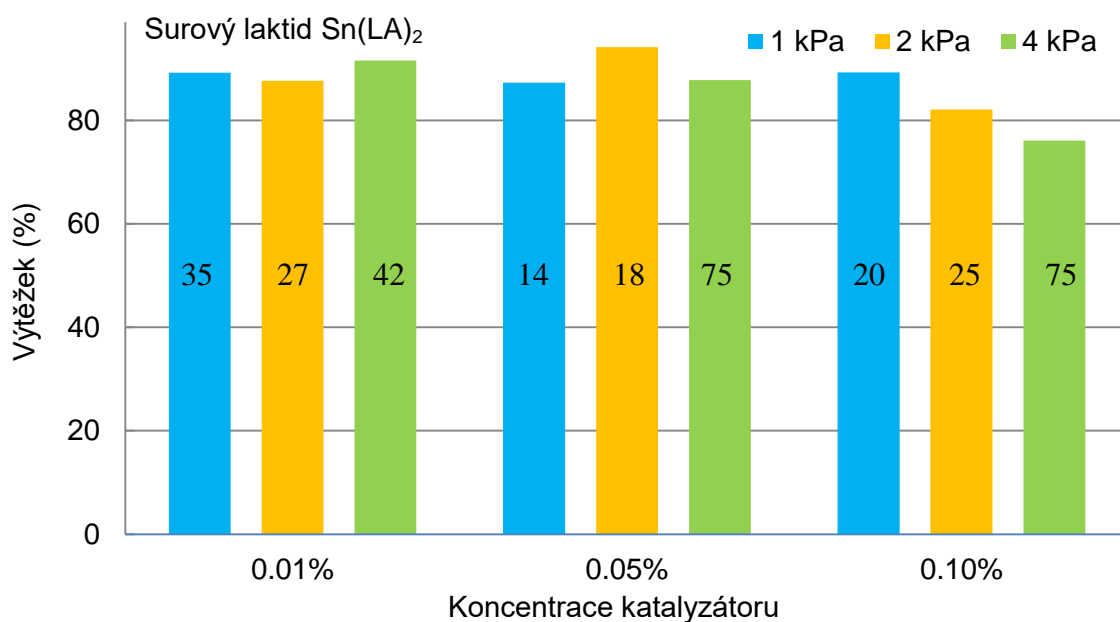


**Obrázek 65** Vliv teploty a koncentrace katalyzátoru  $\text{Sn}(\text{LA})_2$  na výtěžek surového laktidu (čísla ve sloupcích udávají čas v minutách potřebný k dosažení daného výtěžku)

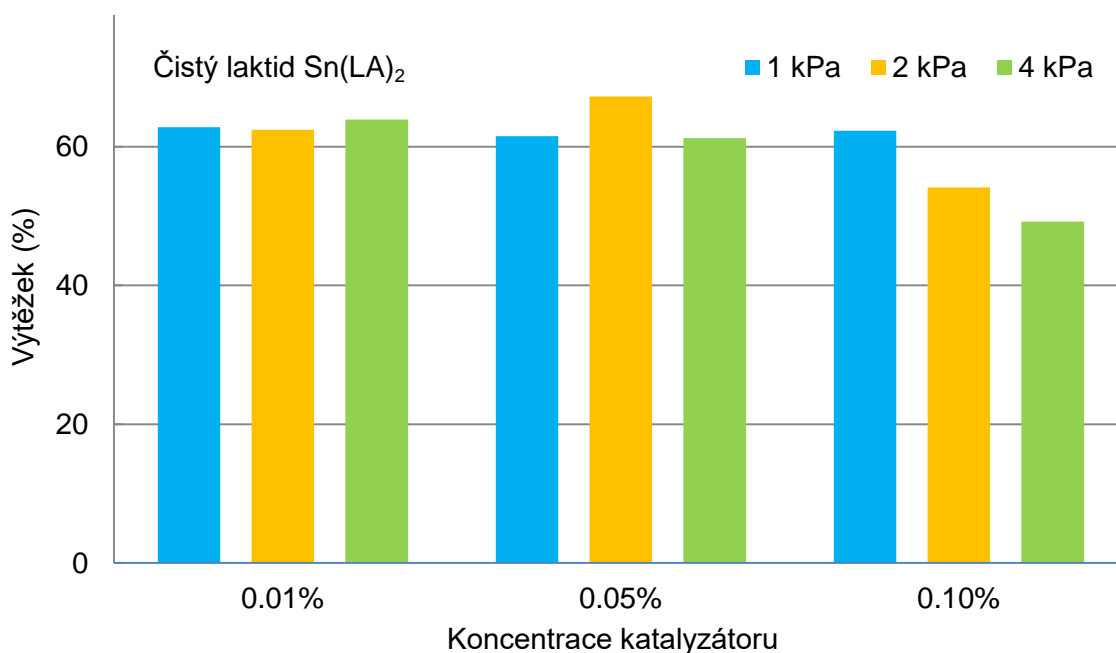


**Obrázek 66** Vliv teploty a koncentrace katalyzátoru  $\text{Sn}(\text{LA})_2$  na výtěžek čistého laktidu

Z diagramů pro katalýzu  $\text{Sn}(\text{LA})_2$  vyplývají předpokládané trendy, kdy rychlost depolymerace stoupá s teplotou i koncentrací katalyzátoru, přičemž vliv teploty je mnohem výraznější. Celkový vliv teploty a koncentrace katalyzátoru ovlivňuje rovněž čistotu laktidu, kdy se rozdíl mezi výtěžkem čistého a surového laktidu rozšiřuje. Během experimentů byly patrné také barevné změny surového produktu v závislosti na teplotě a koncentraci katalyzátoru, kdy při vyšších teplotách a koncentracích katalyzátoru je připravený laktid více zbarven degradačními produkty do žluta.

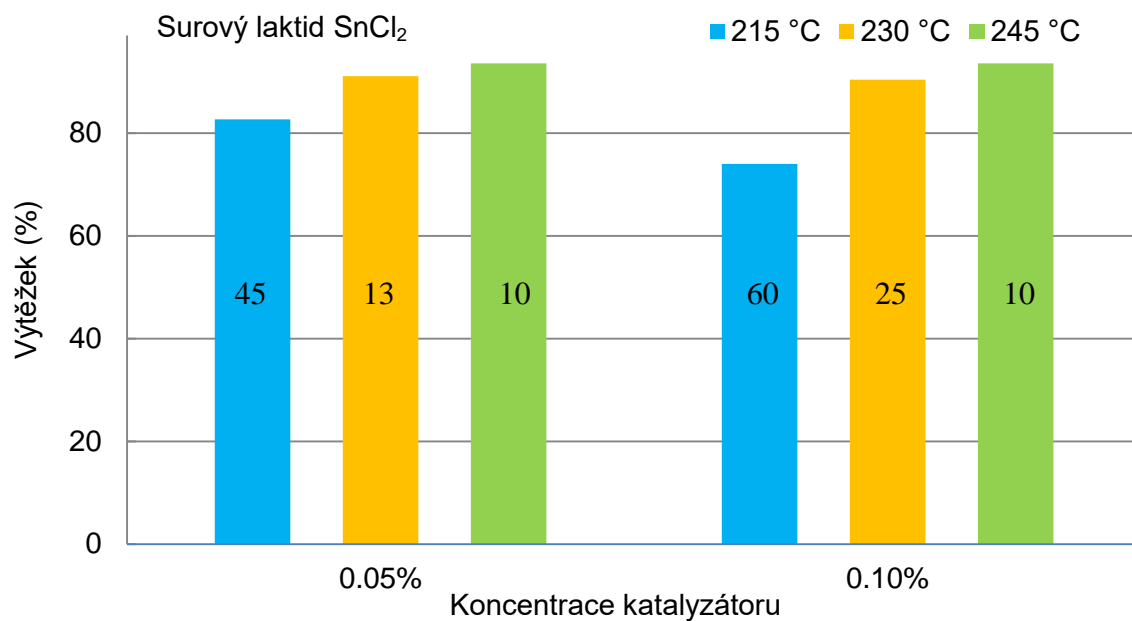


**Obrázek 67** Vliv tlaku a koncentrace katalyzátoru  $\text{Sn}(\text{LA})_2$  na výtěžek surového laktidu (čísla ve sloupcích udávají čas v minutách potřebný k dosažení daného výtěžku)

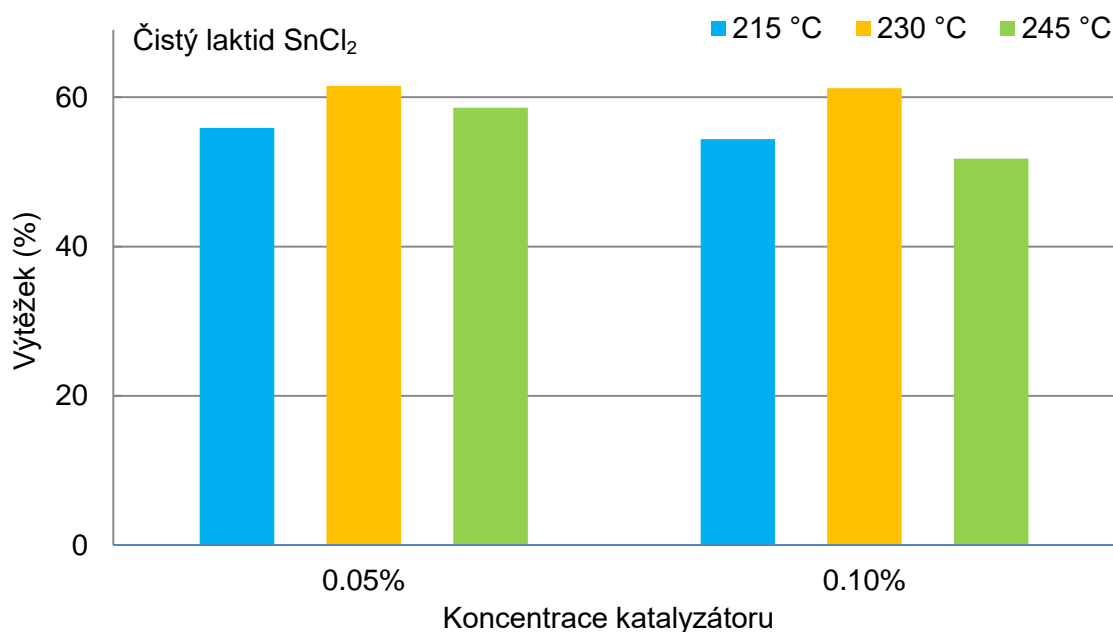


**Obrázek 68** Vliv tlaku a koncentrace katalyzátoru  $\text{Sn}(\text{LA})_2$  na výtěžek čistého laktidu

Vliv tlaku na rychlost depolymerace oligomeru na laktid je značná. U tlaku 4 kPa je již patrná také klesající tendence u celkového výtěžku, resp. nedošlo k předestilování vznikajícího laktidu ve stanoveném časovém limitu 75 minut. Byť jsou výtěžky u surového laktidu podobné, práce za vyššího tlaku s potřebným delším časem vedou k barevným změnám surového laktidu, kdy delší časy umožňují větší rozvoj degradačních reakcí během pyrolýzy. Degradační změny projevující se tmavnutím depolymerovaného oligomeru mají přímou souvislost s čistotou destilovaného laktidu. Depolymerací se chromoforní skupiny vázané původně na řetězec oligomeru uvolňují a těkají ze směsi spolu s laktidem, který zabarvují.

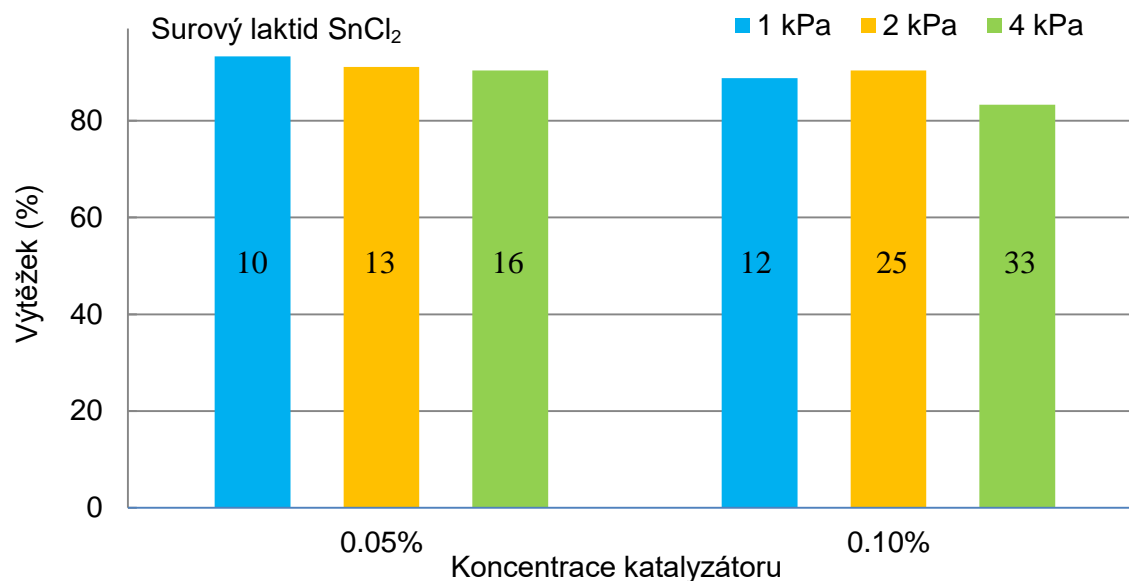


**Obrázek 69** Vliv teploty a koncentrace katalyzátoru  $\text{SnCl}_2$  na výtěžek surového laktidu (čísla ve sloupcích udávají čas v minutách potřebný k dosažení daného výtěžku)

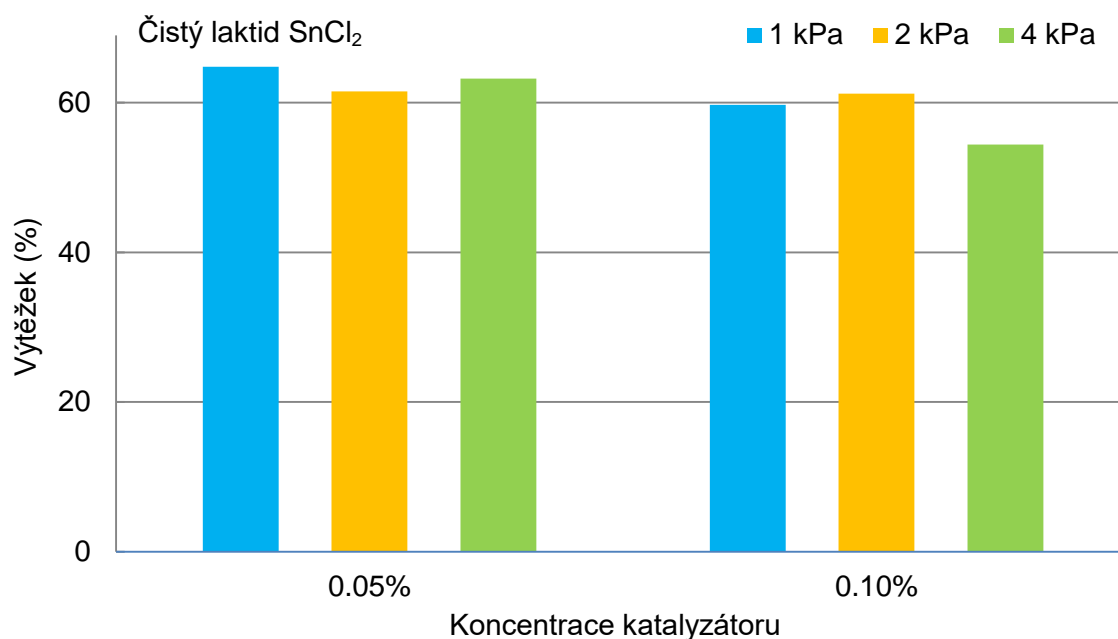


**Obrázek 70** Vliv teploty a koncentrace katalyzátoru  $\text{SnCl}_2$  na výtěžek čistého laktidu

Z diagramů pro vliv teploty při použití katalyzátoru  $\text{SnCl}_2$  je dobře patrná existence „optimální“ teploty pro depolymeraci. Nejnížší zvolená teplota nevede ke kvantitativnímu převodu oligomeru na laktid a to současně při dlouhém reakčním čase. I když je trend výtěžku surového laktidu s teplotou pouze rostoucí, na výtěžku čistého laktidu nalézáme maximum pro střední ze zvolených teplot. To ukazuje na fakt, že při nejvyšší teplotě je sice převedeno nejvíce materiálu destilací do produktu, avšak celkový obsah laktidu je nižší. Při vysoké teplotě dochází také k destilaci lineárních oligomerů dříve než by mohly být převedeny na laktid. Laktid může být i více racemizován a následně oddělen při krystalizaci.

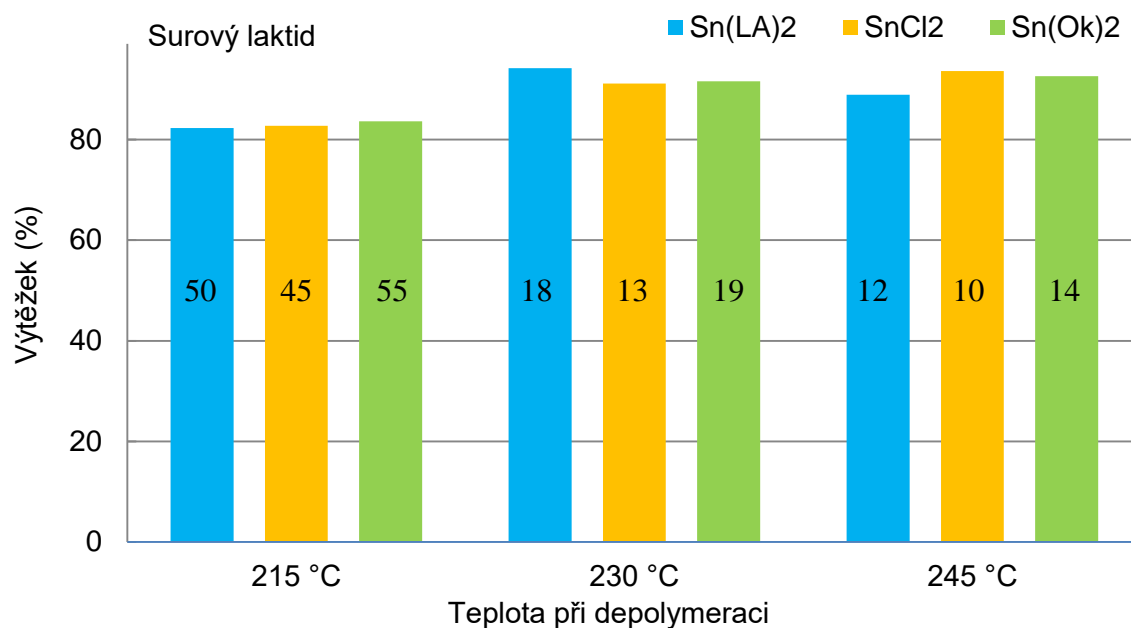


**Obrázek 71** Vliv tlaku a koncentrace katalyzátoru  $\text{SnCl}_2$  na výtěžek surového laktidu (čísla ve sloupcích udávají čas v minutách potřebný k dosažení daného výtěžku)

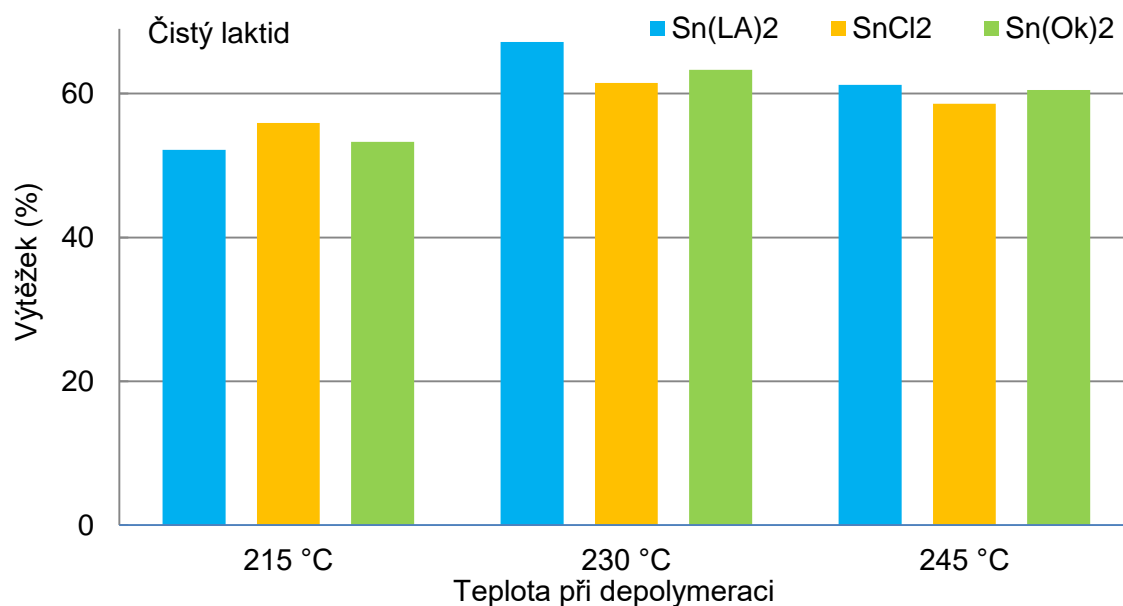


**Obrázek 72** Vliv tlaku a koncentrace katalyzátoru  $\text{SnCl}_2$  na výtěžek čistého laktidu

Velkou zajímavostí při použití  $\text{SnCl}_2$  ať už u studovaného vlivu teploty nebo tlaku je čas potřebný k depolymeraci, kdy se při nižších koncentracích dosahuje obdobného výtěžku v kratším čase. Důvod tohoto chování se nepodařilo objasnit. Může jít o vliv odparu vznikajícího laktidu, který při vyšší koncentraci sice vzniká rychleji avšak směs je vlivem odpařování ochlazována a rychlost reakce je tak nižší. K obrácení trendu tak může docházet vlivem změny veličiny určující celkovou rychlost, a to mezi rychlostí vzniku laktidu - kinetického vlivu a maximální rychlostí destilace - vliv difúze laktidu k povrchu a konečného výkonu ohřevu reaktoru.



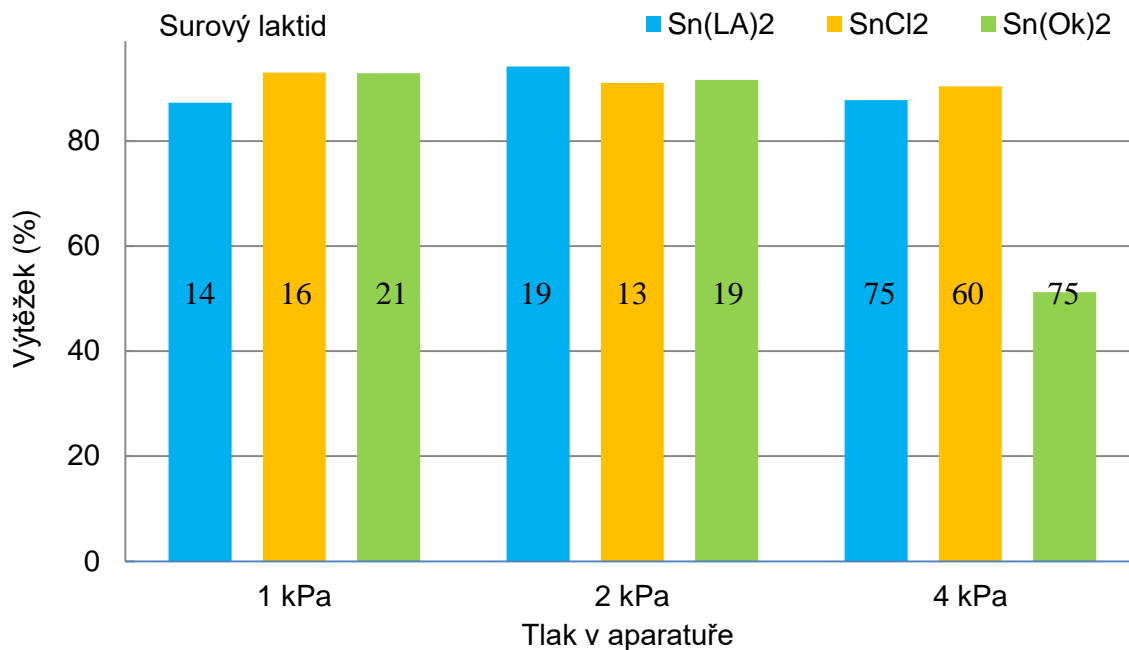
**Obrázek 73** Vliv použitého katalyzátoru na výtěžek surového laktidu v závislosti na teplotě pro koncentraci katalyzátoru 0,05 %  
(čísla ve sloupcích udávají čas v minutách potřebný k dosažení daného výtěžku)



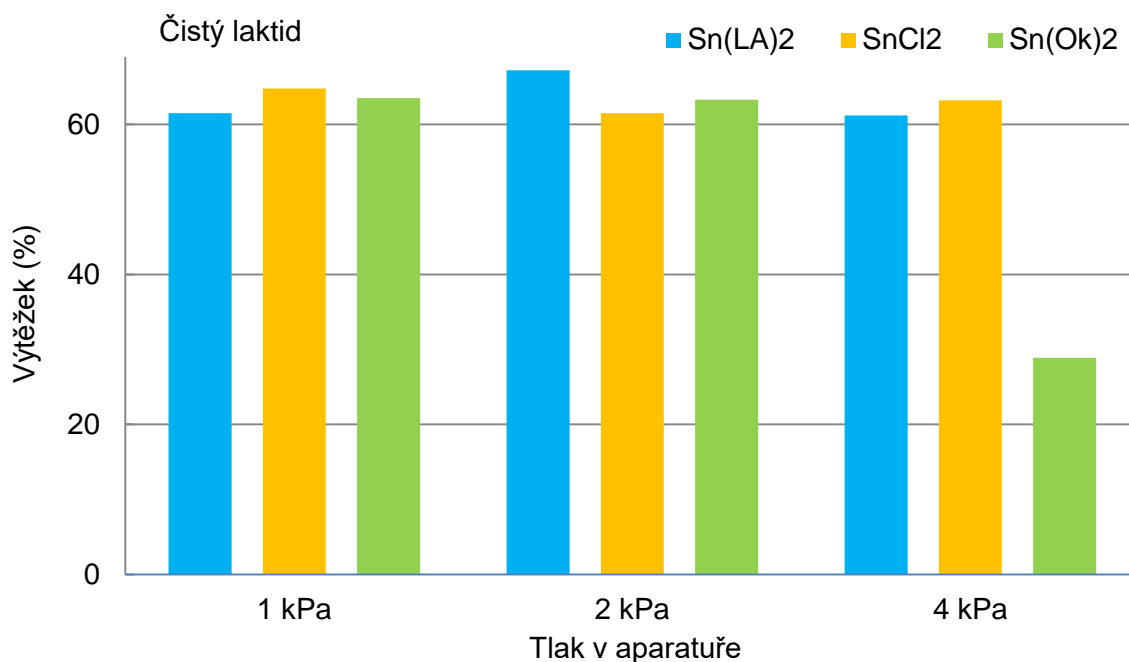
**Obrázek 74** Vliv použitého katalyzátoru na výtěžek čistého laktidu v závislosti na teplotě pro koncentraci katalyzátoru 0,05 %

Porovnáním vlivu použitého katalyzátoru na výtěžek laktidu v závislosti na teplotě je patrné obdobné chování všech testovaných katalyzátorů na bázi dvojmocného cínu. Ve skutečnosti je laktát cínatý odlišný svou špatnou rozpustností v prostředí EtLA i oligomeru, katalýza je proto spíše heterogenní, popř. je za katalýzu systému zodpovědná pouze rozpuštěná část katalyzátoru. Při nejnižší koncentraci 0,01 % se katalyzátor ještě v EtLA rozpouští na homogenní roztok.





**Obrázek 75** Vliv použitého katalyzátoru na výtěžek surového laktidu v závislosti na tlaku pro koncentraci katalyzátoru 0,05 %  
(čísla ve sloupcích udávají čas v minutách potřebný k dosažení daného výtěžku)



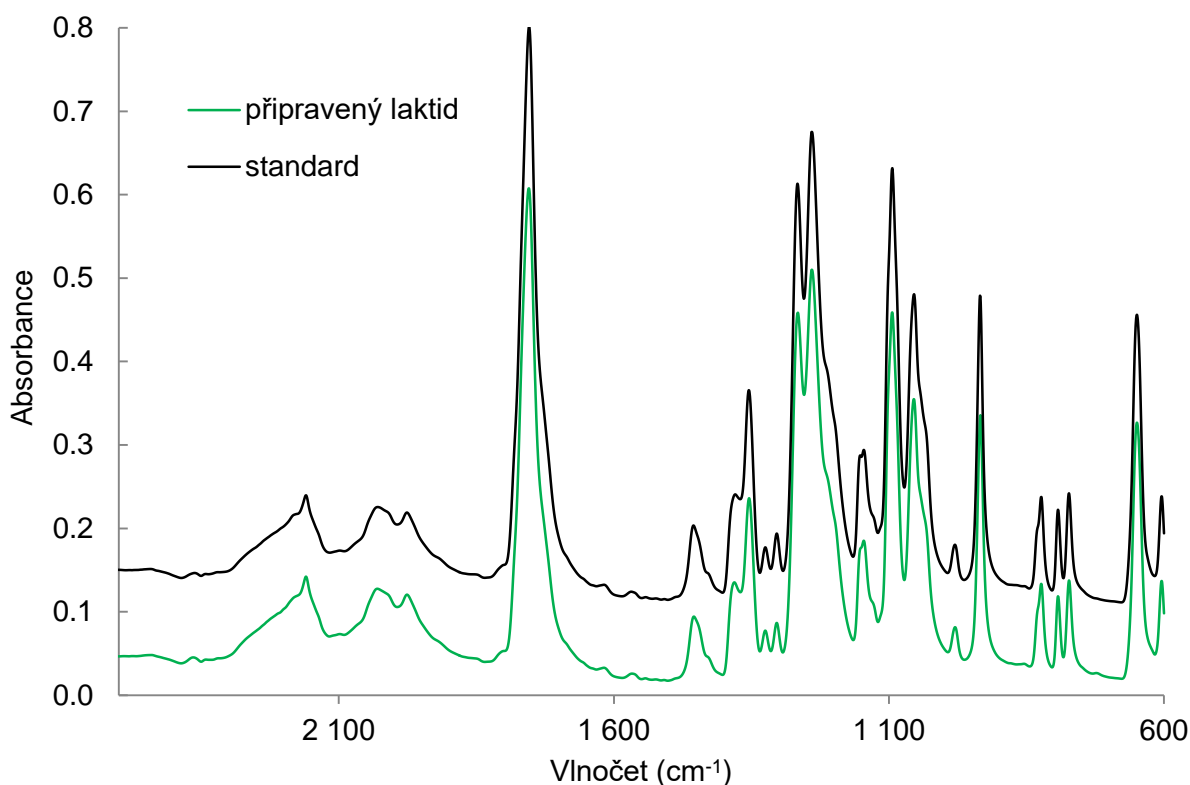
**Obrázek 76** Vliv použitého katalyzátoru na výtěžek čistého laktidu v závislosti na tlaku pro koncentraci katalyzátoru 0,05 %

Při posuzování vlivu tlaku v kombinaci s použitým katalyzátorem je obdobně jako u vlivu teploty patrné, že všechny katalyzátory mají obdobné chování při stejných podmínkách depolymerace.

Vůbec nejvyššího výtěžku surového i rekrystalizovaného laktidu bylo docíleno při podmínkách ležících ve středu zvoleného rozsahu pro tlak i teplotu i koncentraci katalyzátoru. Výtěžek surového laktidu činil 94,2 % a po rekrystalizaci 67,2 % z teoretického množství vztaženého k laktátovým jednotkám v použitém množství oligomeru EtLA. Tento výtěžek byl dosažen při teplotě depolymerace 230 °C, tlaku 2 kPa za katalýzy pomocí  $\text{Sn}(\text{LA})_2$  v množství 0,05 mol%. Výtěžek čistého laktidu zcela nereprezentuje skutečný obsah laktidu v surovém laktidu. Reálně je o cca 20 % vyšší, ztráta je způsobena nenulovou rozpustností laktidu v THF při teplotě rekrystalizace. Ačkoliv jsou trendy v závislostech výtěžku na typu katalyzátoru nevýrazné, byl laktát cínatý shledán jako nejlepší varianta z hlediska prevence možné racemizace laktidu, pro předpoklad menšího dopadu obsahu laktátového iontu v systému v porovnání s jinými.

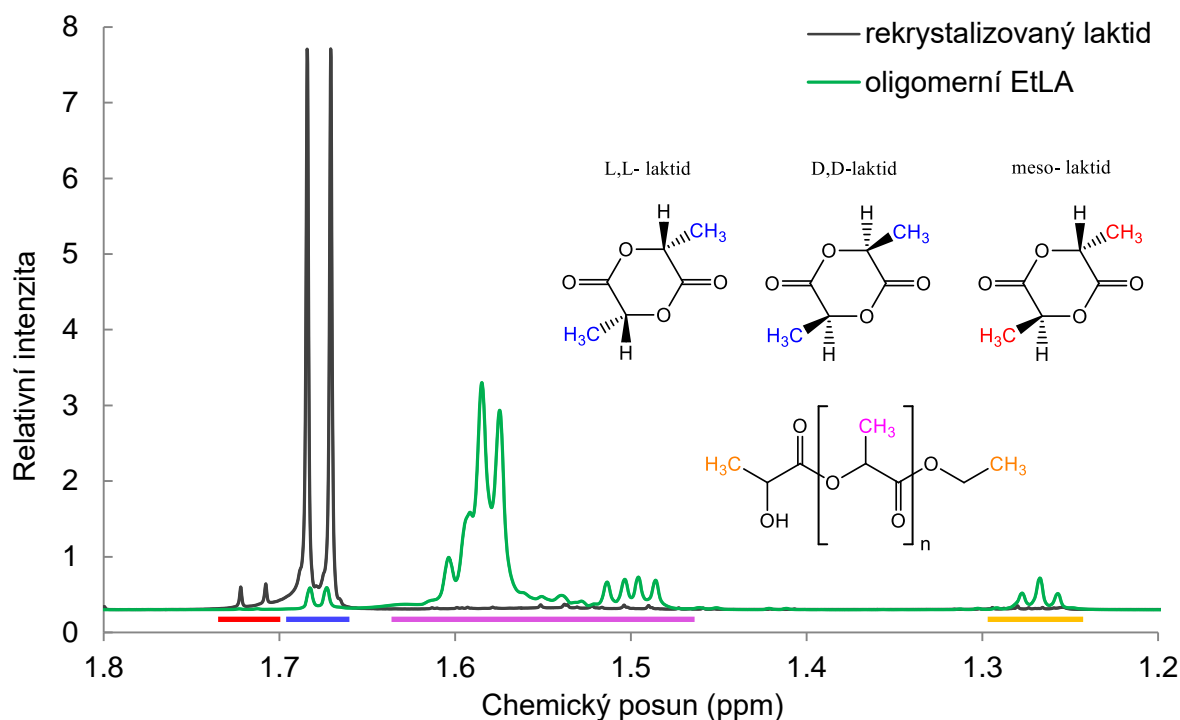
### 3.6.3 Čistota připraveného laktidu

K potvrzení, že připravený materiál je skutečně laktid, byla zvolena FTIR-ATR spektrometrie a laktid polymerní čistoty jako standard k porovnání získaných spekter. Obsah mezolaktidu a oligomeru v získaném rekrystalizovaném laktidu byl zkoumán pomocí  $^1\text{H}$  NMR spektrometrie.

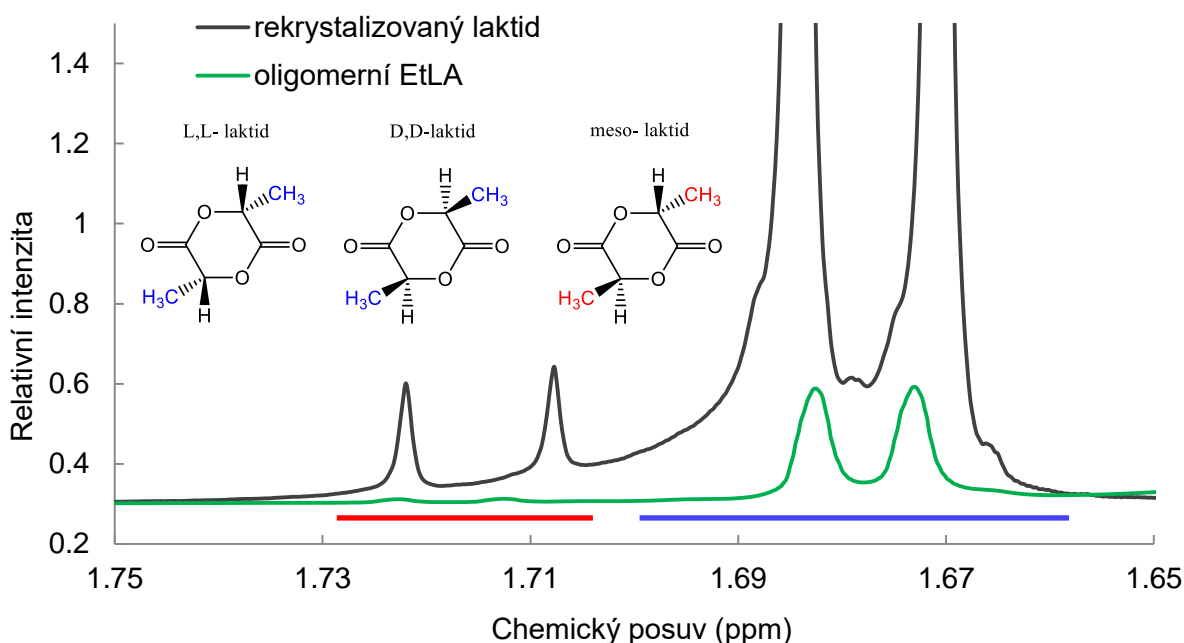


**Obrázek 77** Porovnání IR spekter laboratorně připraveného rekrystalizovaného laktidu se standardem vysoké čistoty (měřeno metodou ATR)

Srovnáním infračervených spekter je patrná prakticky ideální shoda připraveného vzorku se standardem laktidu v čistotě určené pro polymeraci, čímž byla potvrzena chemická identita připravené látky jako laktidu i jeho čistota. Dosažení vysoké čistoty umožňuje tendence laktidu krystalizovat v dobře vyvinutých krystalech.



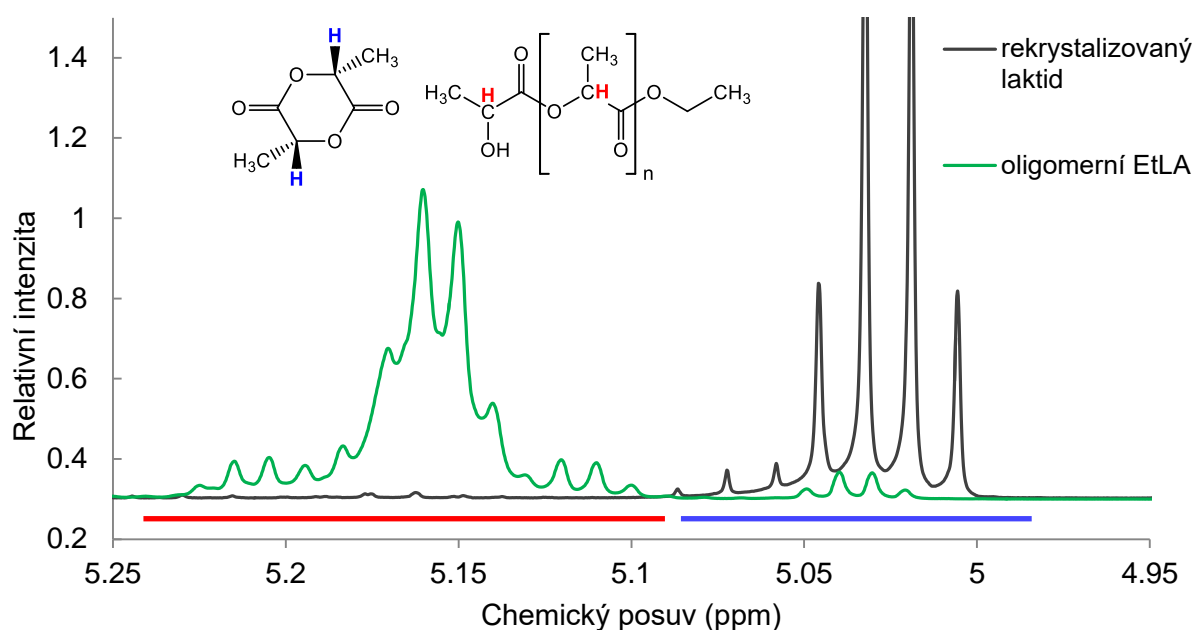
**Obrázek 78** Srovnání  $^1\text{H}$  NMR spekter oligomerního EtLA s připraveným (čistým) laktidem po rekrystalizaci a přiřazení absorpčních pásů



**Obrázek 79** Srovnání  $^1\text{H}$  NMR v oblasti odezvy opticky čistého laktidu a mezolaktidu u rekrystalizovaného laktidu a oligomerního EtLA, barevně přiřazení absorpčních pásů

Srovnáním  $^1\text{H}$  NMR spekter na obrázku 78 je patrná čistota připraveného laktidu, který je prakticky prostý oligomerního podílu. Na spektru je jasně patrný také obsah mezilaktidu, který má pro jinou prostorovou konfiguraci molekuly mírně posunuté absorpční pásy. Srovnáním ploch píků náležejí opticky čistému a meso-laktidu byl stanoven obsah mesolaktidu v produktu po rekrystalizaci na 5,8 %. Absorpční pásy oligomerního EtLA jsou

široké a málo rozlišené pro mírně odlišené posuvy vyvolané krátkými oligomery různých délek. Kvantifikace obsahu oligomeru v laktidu proto nebyla možná pro nezřetelný počet jader odpovědných za absorpci v této části spektra. Na obrázku 79 je vyobrazena oblast absorpce laktidů v produktu a oligomeru. Je patrný obsah laktidu již v samotném oligomeru. Právě tento volný rovnovážný laktid je z oligomeru destilací odstraňován, čímž je neustále posouvána chemická rovnováha ke vzniku dalšího laktidu, což vede nakonec k převedení většiny oligomerního EtLA na laktid.



**Obrázek 80** Oblast absorpce terciálního vodíku ve struktuře oligomerního EtLA a připraveného rekrytalizovaného laktidu a přiřazení absorpčních pásů

K získání údaje o obsahu volného laktidu v oligomerech a polymerech kyseliny mléčné lze využít posuvu absorpčních pásů terciálního vodíku v molekule laktidu a polymeru, jak ilustruje obrázek 80. I zde je patrný minimální obsah oligomerního podílu v připraveném laktidu v porovnání s intenzitou absorpce u čistého oligomeru. Ani tyto pásy nebylo možné pro malou délku oligomeru a využít k vyčíslení obsahu oligomeru v laktidu. U PLA polymerů větší molekulové hmotnosti, kde je již vliv vzdálenosti terciálního vodíku od konce molekuly zanedbatelný, je oblast terciálního vodíku dobře rozlišitelná podobně jako u laktidu na obrázku 78 (str.108).

### 3.6.4 Purifikace laktidu

Laktid připravený během experimentů s optimalizací jeho syntézy byl využit pro následnou polymeraci. Aby byl laktid polymerizovatelný, nesmí obsahovat prakticky žádnou vodu, v literatuře se uvádí maximální obsah vody na úrovni 1 ppm [141]. Obdobně tomu je i v přítomnosti volné kyseliny, jejich oligomerů a iontů některých kovů majících schopnost katalyzovat ROP polymerizaci. K získání čistého bezvodého laktidu byla zvolena destilace a opakovaná rekrytalizace. Celkem 320 g laktidu, již jednou rekrytalizovaného z THF při optimalizaci jeho syntézy, bylo frakcionováno za sníženého tlaku. Teplota varu laktidu je při tlaku v destilační aparatuře na úrovni 2 kPa cca 135 °C. K frakcionaci byla využita 20 cm

dlouhá kolona s náplní Raschigových kroužků o průměru 6 mm a ke kondenzaci par identický přestupník-chladič vyhříváný na 98 °C cirkulující vodou jako při syntéze laktidu. Destilát byl jímán do 500 ml dvouhrdlé baňky chlazené ve vymrazovací lázni, kde po vychladnutí krystalizoval. Destilací byly odděleny netěkavé lineární oligomery, které ve formě viskózní nažloutlé kapaliny zůstaly po ukončení ve varné baňce. Destilací jsou rovněž odstraněny zbytky katalyzátorů, které mohly surový laktid kontaminovat jako dusíkem unášené aerosoly při depolymeraci oligomerního EtLA. Výtěžek destilovaného laktidu byl 292,3 g tj. 91,3 % z původního množství.

Destilovaný laktid byl rozpuštěn za tepla v bezvodém ethylacetátu v hmotnostním poměru 1:1. Roztok byl pomalu ochlazen až na teplotu -20 °C a krystaly zfiltrvány za sníženého tlaku na skleněné fritě. Ethylacetát byl zvolen pro schopnost laktidu krystalizovat z tohoto rozpouštědla ve formě velkých dokonalých krystalů, které tak vážou na svém povrchu málo nečistot. Rozpustnost laktidu v ethylacetátu je značná i za nízkých teplot. Ztráta při rekrystalizačním kroku činila 21,1 %. Krystaly laktidu byly bez sušení od ethylacetátu rovnou rozpuštěny v bezvodém toluenu v hmotnostním poměru 3:1. Toluén laktid za studena prakticky nerozpouští, pro svou teplotu varu 110 °C však umožňuje roztavení laktidu. Tavenina laktidu je s toluénem ve zvoleném poměru plně mísitelná. Po vychladnutí roztoku na laboratorní teplotu laktid takřka kvantitativně vykryštalizuje z toluenu. Krystaly byly za laboratorní teploty zfiltrvány za sníženého tlaku, a ihned spolu se zbytkovým toluénem přeneseny do celkem šesti 100 ml lahvíček s těsně uzavíratelným víčkem. V těchto lahvíčkách s nedotaženým víčkem byl laktid sušen ve vakuové sušárně po dobu 12 h při teplotě 80 °C a tlaku 2 kPa. Sušárna byla nakonec napuštěna suchým dusíkem z tlakové lahve a lahvíčky ihned po otevření sušárny těsně uzavřeny. Toluén byl při druhé rekrystalizaci volen z důvodu schopnosti tvorby azeotropu s vodou. Při sušení laktidu z nadbytku toluenu je veškerá obsažená voda vynesena ve formě azeotropické směsi. Po inertizaci zůstane laktid takřka dokonale bezvodý. Produkt byl rozdělen do několika zásobních lahvíček z důvodu velmi rychlé ztráty potřebných vlastností laktidu při vystavení vzdušné vlhkosti. Je proto třeba pracovat vždy jen s takovým množstvím laktidu, které může být při experimentu najednou zpracováno. Celkové získané množství čistého bezvodého laktidu bylo 211,3 g tj. 69,1 % z původního množství. Čistota laktidu připraveného tímto postupem nebyla dále ověřována pro celkově nesnadnou analytiku laktidu, který podléhá rychlým změnám při vystavení vnějšímu prostředí i předpokladu pouze stopového znečištění na úrovni detekčních limitů analytických technik. Plynová chromatografie je pro vysoký bod varu laktidu na limitu své použitelnosti a vykazuje pouze přibližné výsledky s přesností řádově nedostatečnou k zachycení zbytkových kontaminantů. Kapalinová chromatografie neumožňuje stopovou analýzu laktidu z důvodu obsahu zbytkové vlhkosti v mobilních fázích, ve které laktid rychle hydrolyzuje. Kontaminace laktidu jeho optickými isomery nehraje při posuzování polymerizovatelnosti laktidu zásadní význam. Rekrystalizací rovněž dochází k zvyšování optické čistoty pro odlišnou schopnost krystalizace u L,L-laktidu a meso-laktidu. Lze tedy předpokládat, že zastoupení meso-laktidu bylo po purifikaci nižší než počáteční obsah 5,8 %. Připravený laktid byl dále využit k experimentální polymeraci na vysokomolekulární polylaktid.

### 3.7 Optimalizace polymerace laktidů v tavenině

Jako nejobjektivnější způsob jak určit vhodnost resp. čistotu připraveného laktidu k polymeraci na PLA o vysoké molekulové hmotnosti je samotná polymerace vzorku laktidu. Kritériem k hodnocení poté může být dosažitelná molekulová hmotnost, která je na přítomnost nečistot velmi citlivá. Nejmarkantněji se projeví změny molekulové hmotnosti způsobené nečistotami v oblasti maximální dosažitelné molekulové hmotnosti při daném experimentálním provedení polymerace. Nalezením takových to optimálních podmínek polymerace laktidu s otevřením kruhu se bude věnovat následující kapitola.

Iniciaci polymerace byl vybrán běžně používaný katalyzátor 2-ethylhexanoát cínatý používaný již při přípravě laktidu v předchozí kapitole. Použití  $\text{Sn}(\text{Ok})_2$  vede k polymeraci koordinačně inserčním mechanismem, jak je vyobrazeno na obrázku 12 (str. 22). Pro zaručení dobré opakovatelnosti experimentů byl katalyzátor před použitím smísen v molárním poměru 1:1 s bezvodým dekanolem. Přítomnost alkoholu dle předpokladu umožní vznik cínatých alkoxidů, které jsou skutečným iniciátorem a vedou ke vzniku primárního aktivního centra. Polymerace je proveditelná i bez přídavku alkoholu, jeho funkci potom přebírají nečistoty v laktidu jako voda, kyselina mléčná, různé alkoholy apod. Polymerizace je poté silně závislá na čistotě laktidu a výsledek polymerace je proto určen hlavně čistotou a způsobem manipulace s laktidem. Během optimalizace byla měněna teplota polymerace, koncentrace katalyzátoru a délka polymerace. Zvolený rozsah podmínek shrnuje následující tabulka:

**Tabulka 19** Zvolené experimentální podmínky ROP laktidu

Parametr	Hodnoty
Teplota polymerace (°C)	150; 160; 170; 180; 190
Koncentrace katalyzátoru (mol%)	0,005; 0,01; 0,05; 0,1; 0,5
Délka polymerace (h)	0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 4; 5; 6; 7
Ostatní podmínky	Vakuum (1 Pa), katalyzátor v roztoku toluenu

#### 3.7.1 Experimentální procedura ROP laktidu

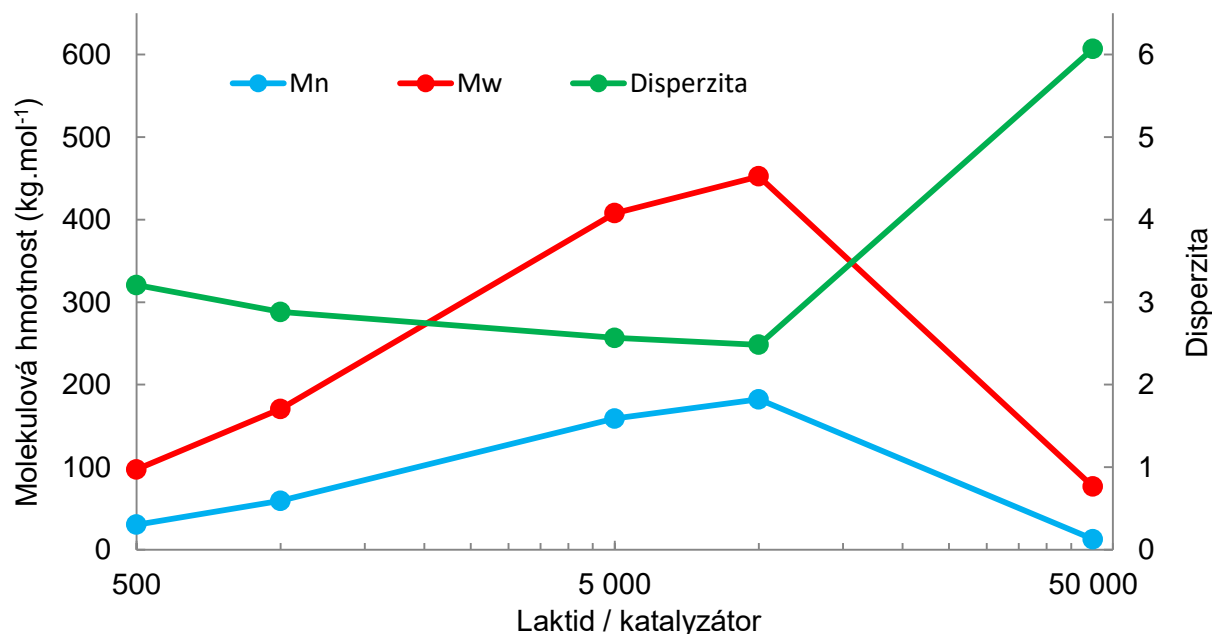
K zajištění dostatečné čistoty polymeračního prostředí a dostatečné opakovatelnosti experimentů byly k polymeraci použity jednorázové zatavitelné skleněné ampule. Polymerace probíhala za vakua. Ampule byly vyrobeny ze zkumavek o průměru 16 mm, které byly předem v polovině délky nataveny a zúženy v tenký krček usnadňující následné zatavení. Těsně před dávkováním laktidu byly ampule vypáleny při teplotě 300 °C po dobu 30 minut. Katalyzátor složený z ekvimolární směsi  $\text{Sn}(\text{Ok})_2$  a 1-dekanolu byl předem naředěn na potřebné koncentrace bezvodým toluenem tak, aby bylo dávkované množství roztoku katalyzátoru vždy stejné, a to 0,2 ml. Stejný objem dávkovaného toluenu omezuje vliv nečistot obsažených v samotném toluenu na polymeraci. Do každé polymerační ampule bylo naváženo 4 g purifikovaného laktidu a pipetován roztok katalyzátoru. Ampule byla následně připojena na vakuovou linku a evakuována na minimální dosažitelný tlak po dobu 2 minut.

Během evakuace docházelo k prakticky okamžitému odparu toluenu z roztoku katalyzátoru. Ampule byla poté 2x propláchnuta dusíkem střídavou evakuací a napouštěním dusíku. Poté byla ampule stále připojená na zdroj vakua zatavena. Po přípravě celé sady vzorků byly všechny ampule najednou vloženy do termostatovaného hliníkového bloku vyhřátého předem na teplotu polymerace. Zhruba po 2 minutách, kdy došlo k úplnému roztavení laktidu, byly ampule vyjmuty a rychle protřepány k zajištění homogenního rozmíchání katalyzátoru, vráceny do bloku a ponechány k polymeraci po zvolený čas.

Po uplynutí zvolené doby byly ampule vyjmuty a ponechány k volnému zchladnutí na laboratorní teplotu. Ampule byly roztrženy a obsah spolu se zbytky skla rozpuštěn při laboratorní teplotě v 50 ml chloroformu (24 h). Roztoky byly sráženy do 200 ml ethanolu, sraženina filtrována za sníženého tlaku, promyta na filtru ethanolom a usušena při 70 °C po dobu 12 h. U připravených polymerů byla stanovena molekulová hmotnost metodou gelové permeační chromatografie.

### 3.7.2 Vliv koncentrace katalyzátoru na ROP laktidu

Obsah katalyzátoru má přímý vliv na počet růstových center polymeru, je tedy klíčovým parametrem při hledání optimálních podmínek polymerace se snahou dosažení maximální molekulové hmotnosti polymeru. Koncentrační rozsah byl volen na základě literární rešerše, kde se však údaje o potřebném množství katalyzátoru řádově liší. Při hledání optima byla pro omezení celkového počtu experimentů využita pouze jedna kombinace teploty a délky polymerace a to 3 h při 160 °C.



**Obrázek 81** Závislost číselně a hmotnostně střední molekulové hmotnosti PLA a disperzity na molárním poměru laktidu a katalyzátoru  $\text{Sn}(\text{Ok})_2$

Molekulová hmotnost připraveného polymeru kulminuje při molární koncentraci katalyzátoru 0,01 %. Dalším snížením obsahu katalyzátoru na pětinu této koncentrace již polymerace prakticky neprobíhá. Rostoucí disperzita napovídá nejednoznačnému průběhu polymerace.

Růst disperzity od bodu zvratu se zvyšující se koncentrací katalyzátoru je nejspíše způsoben degradačními pochody, jejichž přítomnost prozrazuje silná závislost míry žloutnutí polymeru na koncentraci katalyzátoru.

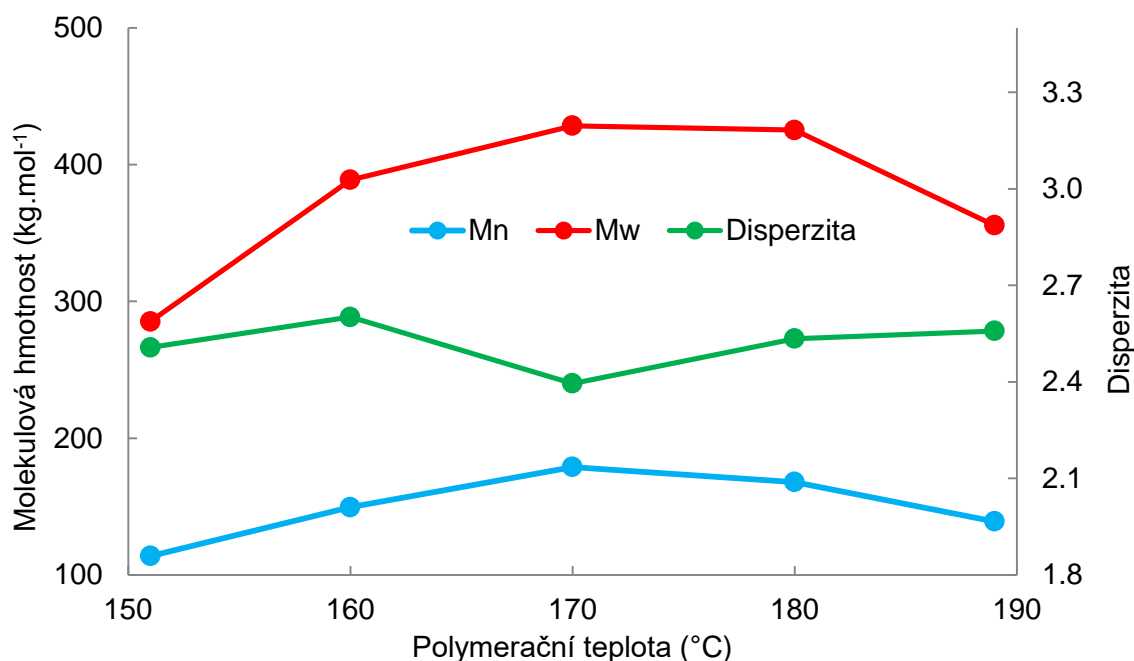


**Obrázek 82** Barevné změny připraveného polylyktidu v závislosti na koncentraci katalyzátoru, (koncentrace vzrůstá zprava doleva)

U vzorku s nejnižší koncentrací katalyzátoru (5) je rovněž patrný zákal způsobený obsahem velkého množství nezpolymerovaného laktidu, který ze směsi během chladnutí opět krystalizuje. Pro další experimenty byla zvolena molární koncentrace katalyzátoru 0,01 % vůči laktidu.

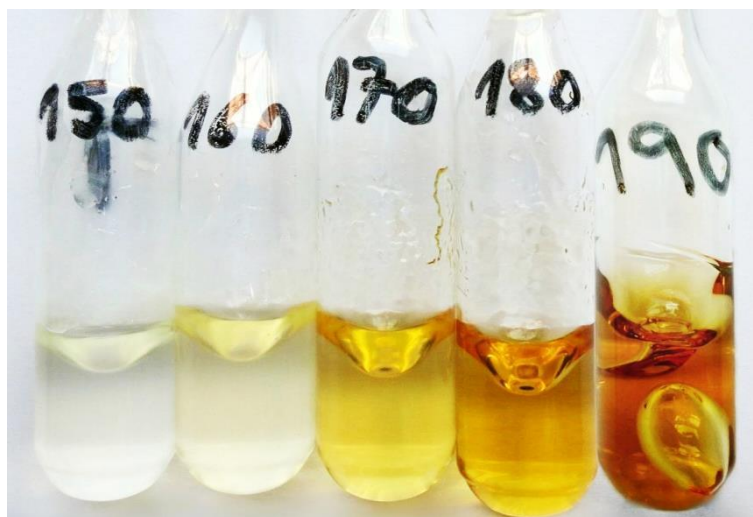
### 3.7.3 Vliv teploty na ROP laktidu

Vliv teploty byl posuzován při koncentraci katalyzátoru 0,01 % a polymeračním čase 3 h



**Obrázek 83** Vliv polymerační teploty laktidu na číselně a hmotnostně střední molekulovou hmotnost a disperzitu



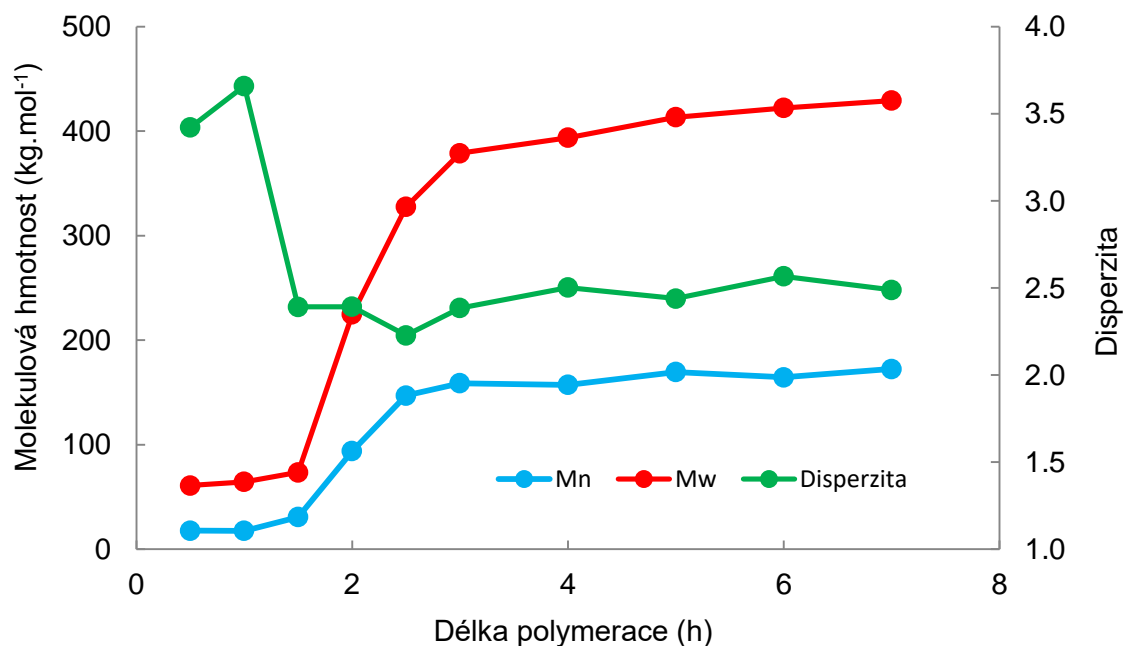


**Obrázek 84** Vliv polymerační teploty na zbarvení polymeru

Vliv teploty polymerace není příliš kritickým parametrem ve vztahu k dosažené molekulové hmotnosti nebo změnám v disperzitě polymeru. Teplota 190 °C již vede k poklesu molekulové hmotnosti. Zásadní vliv má polymerační teplota na vývoj zbarvení polymeru, který výrazněji roste při teplotě nad 160 °C. Z tohoto důvodu byla jako optimální teplota zvolena 160 °C.

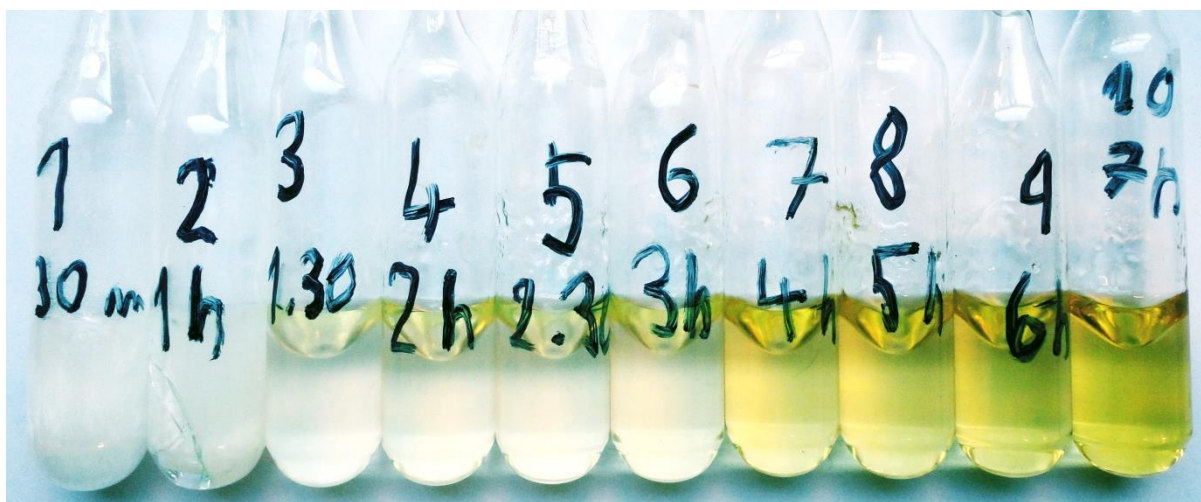
### 3.7.4 Vliv délky polymerace na ROP laktidů

K posouzení vlivu polymeračního času na dosaženou molekulovou hmotnost byla zvolena molární koncentrace katalyzátoru 0,01 % a polymerační teplota 160 °C.



**Obrázek 85** Vliv délky polymerace laktidu na číselně a hmotnostně střední molekulovou hmotnost a disperzitu (160 °C, 0,01 mol% Sn(Ok)<sub>2</sub>)

Z obrázku 85 je patrné, že molekulová hmotnost polymeru od počátku polymerizace až do reakční doby 1 h prakticky neroste. Tato počáteční fáze může souviset s kinetikou tvorby aktivních center respektive s tvorbou katalyticky aktivních alkoxidů cínatých. V čase mezi 1-3 h dochází k rychlému růstu molekulové hmotnosti polymeru, později se molekulová hmotnost mění pouze pozvolně. Zpomalení růstu molekulové hmotnosti má dva důvody. Jednak dochází k úbytku polymerizovatelného monomeru, a také prudce roste viskozita prostředí. Při 160 °C je PLA s molekulovou hmotností 400 kDa již prakticky pevný materiál. Polymerace je tak bržděna rychlostí difuze monomeru k rostoucím koncům polymeru.



**Obrázek 86** barevné změny polymeru během polymerace laktidu v závislosti na době polymerace

V ampulích polymerovaných po dobu 0,5 a 1 h je rovněž patrný vykrystalizovaný laktid, což svědčí o minimální konverzi monomeru na polymer v tomto čase. Barevné změny byly volbou vhodné koncentrace a délky polymerace značně potlačeny. Jako optimální délka polymerace pro dosažení vysoké molekulové hmotnosti s přihlédnutím na postupující barevné změny byl zvolen čas 4 h. Dobrá konzistence výsledků při odebrání vzorků v postupujícím čase ukazuje také na dobrou opakovatelnost experimentů. Čtyřnásobným opakováním polymerace při optimalizovaných podmínkách, tj. teplotě 160 °C, molární koncentraci katalyzátoru 0,01 % ( $\text{Sn}(\text{Ok})_2$  v ekvimolární směsi s 1-dekanolem) a délce polymerace 4 h bylo dosaženo průměrné hmotnostně střední molekulové hmotnosti  $447 \pm 7,8 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Při těchto podmínkách byl realizován experiment s vlivem kontaminantů na polymerizovatelnost laktidu.

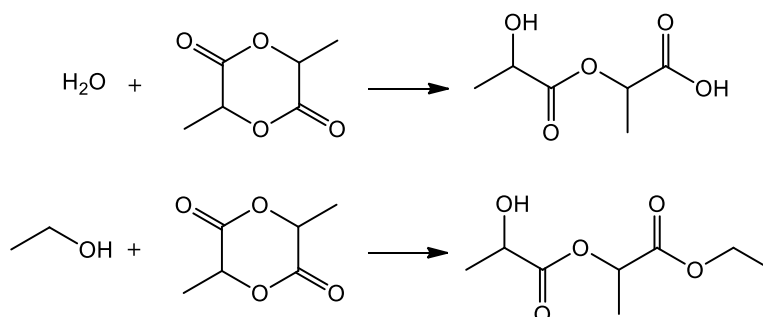
### 3.8 Vliv přirozených kontaminantů na polymerizovatelnost laktidu

Laktid připravený konvenční metodou depolymerací oligomerů kyseliny mléčné obsahuje jako hlavní přirozený kontaminant vodu, respektive reakční produkty vody a oligomerů kyseliny mléčné, resp. laktidu. Typickým znakem kontaminantů je proto obsah molekul terminovaných na jednom konci karboxylovou a na druhém hydroxylovou skupinou. Laktid připravený depolymerací bezvodého oligomerního ethylesteru, popřípadě jiného esteru obecně, tyto reakční produkty zbytkové vody neobsahuje. Namísto vody je přítomen ethanol a to jak volný, tak jeho reakční produkty s oligomery a laktidem. Hlavními kontaminanty laktidu tak jsou typicky ethanol, EtLA, dimer a trimer EtLA. Charakteristické pro tyto kontaminanty je, že neobsahují karboxylovou skupinu. Přítomna je jen hydroxy skupina ethanolu a esterů EtLA, které jsou současně i alkoholy. Kontaminaci laktidu ať už vodou nebo ethanolem nelze z principu výroby odstranit. Důvodem kontaminace je stále probíhající kondenzační reakce i během pyrolýzy oligomeru na laktid. Destilací vznikajícího laktidu za tlaku typicky v rozsahu 1-3 kPa a při teplotách pyrolýzy vyšších jak 200 °C z oligomerů destilují také menší molekuly obsažené v oligomeru, hlavně monomer, dimer a trimer kyseliny mléčné resp. EtLA. Tyto kontaminanty mohou dále hydrolyzovat popř. alkoholizovat laktid za otevření kruhu během následující purifikace surového destilátu laktidu. Problém s primární kontaminací se tak projevuje i dále. Právě purifikace laktidu představuje výraznou ekonomickou zátěž v celé technologii PLA. Má také přímý vliv na jakost získaného polymeru, zejména molekulovou hmotnost, její disperzitu a možnost cíleného nastavení těchto parametrů. Z těchto důvodů byl uskutečněn modelový experiment vlivu přítomnosti přirozených kontaminantů na průběh polymerace laktidu s otevřením kruhu. Cílem experimentu bylo ověřit teoretický předpoklad menšího ovlivnění polymeračního systému přítomností kontaminantů z přípravy laktidu s využitím ethylesteru kyseliny mléčné namísto samotné kyseliny mléčné. Předpoklad je vystaven na pozorování rychlosti alkoholýzy oligomerní LA ethanolem v porovnání s přímou esterifikací LA ethanolem (viz kapitola 3.4.3). Rychlost transesterifikace je v porovnání s přímou esterifikací řádově nižší. Jelikož jde o rovnovážné reakce s podobným složením v rovnováze, musí tento rozdíl rychlostí platit také v opačném směru reakce, tj. rychlost hydrolýzy esteru (polyesteru) je řádově vyšší než rychlost alkoholýzy. V případě přítomnosti kyselých karboxylových skupin kyseliny mléčné v laktidu lze navíc očekávat možnou interakci s katalytickým systémem tvořeným centrálním atomem cínu, se kterým může kyselina mléčná tvořit komplexy. Obsažená voda cínaté sloučeniny hydrolyzuje, čímž může nekontrolovatelně ovlivňovat funkci katalytického systému.

#### 3.8.1 Experimentální ověření vlivu kontaminantů na ROP laktidu

Experimentální polymerace laktidu se známým obsahem kontaminantů vycházely z purifikovaného laktidu, použitého již při optimalizaci polymerace laktidu s otevřením kruhu, do kterého byly kontaminanty záměrně přidány v odstupňované koncentrační řadě. Způsob polymerace i podmínky byly shodné s optimem nalezným v předchozí kapitole. Modelovými kontaminanty byly dimer kyseliny mléčné a dimer EtLA. Tyto sloučeniny byly voleny namísto přímého přídavku vody resp. ethanolu z důvodu minimální těkavosti, která je podmínkou pro možnost polymerace za vakuua. Netěkavé homology kontaminantů zajistily, že dávkované množství bylo v polymeračním systému nakonec skutečně přítomno.

Použité dimery jsou však ekvivalentní s přímým přidavkem vody nebo ethanolu pro značný přebytek laktidu v systému, který vede k prakticky kvantitativní reakci laktidu s alkoholem resp. vodou za vzniku příslušných dimerů, jak ukazuje následující reakční schéma:

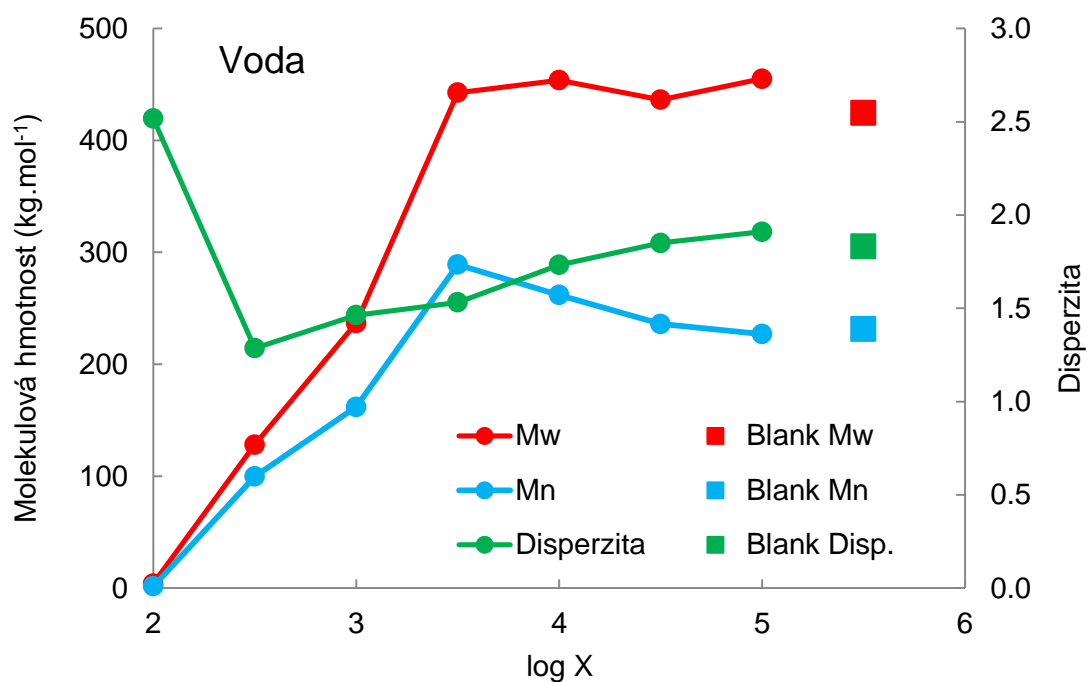


**Obrázek 87** Vznik dimerních kontaminantů z vody a ethanolu reakcí s přebytkem laktidu

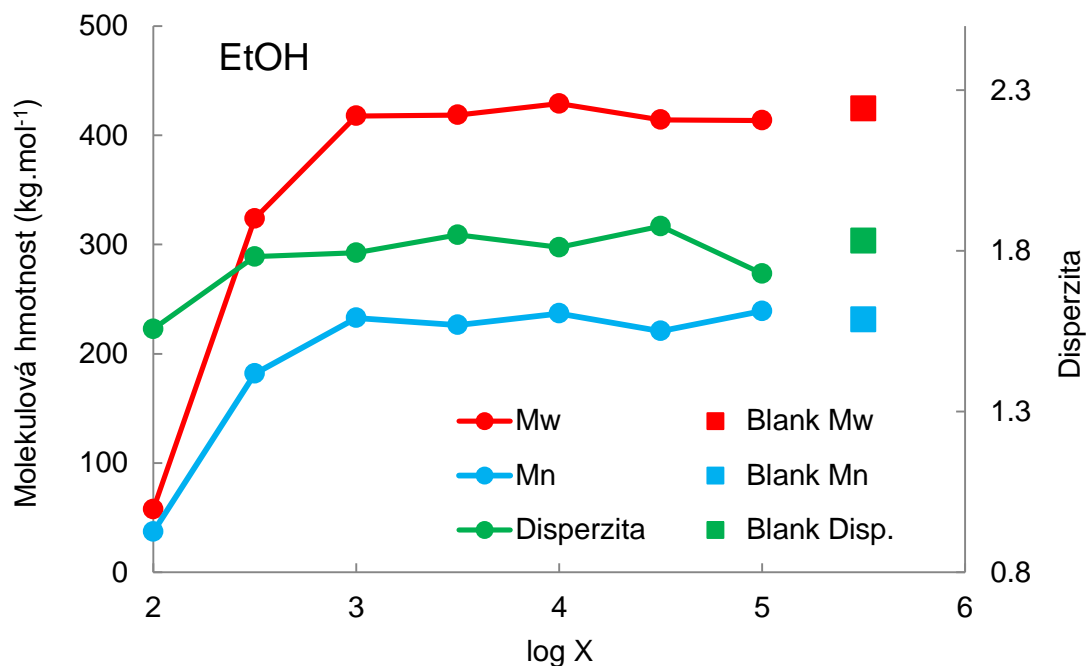
Dimer kyseliny mléčné byl připraven přímo vyobrazenou reakcí dvojnásobného molárního množství laktidu s vodou. Směs byla zahřívána na teplotu 100 °C po dobu 4 h, během které přešel jinak krystalizující laktid ve viskózní kapalinu. Titrací metodou dle Karla Fischera byl v této směsi stanoven obsah volné vody na 4,6 % z původního množství, což nasvědčuje takřka kvantitativnímu průběhu reakce. Dimerní forma EtLA byla v čisté formě získána vakuovou frakční destilací destilačního zbytku z přípravy EtLA popsané v kapitole 3.4. Směs byla frakcionována při tlaku 500 Pa, kdy dimer EtLA vykazuje teplotu varu cca 110 °C. Čistota připraveného dimeru byla kontrolována pomocí plynové chromatografie. Hlavním kontaminantem byl monomerní EtLA v množství 1,3 %. Z takto získaných modelových kontaminantů byly naředěny zásobní roztoky v bezvodém THF (0,0035 % vody) tak aby bylo dávkované množství vždy 100 µl. Z THF byl předem frakční destilací odstraněn stabilizátor BHT, který je sám alkoholem. K posouzení vlivu kontaminace v širokém koncentračním rozsahu byly kontaminanty dávkovány v logaritmické řadě molárního poměru kontaminátu k laktidu v rozsahu 1:10<sup>2</sup> až 1:10<sup>5</sup>. Tento poměr je dále značen jako **log X**. Obsah kontaminantů a jejich hmotnostní ekvivalent přepočtený na vodu a ethanol schnuje následující tabulka:

**Tabulka 20** Obsah modelových kontaminantů v polymerační směsi

Kontaminant / laktid	log X	Hm. ekv. H <sub>2</sub> O (%)	Hm. ekv. EtOH (%)
1:10 <sup>2</sup>	2	0,125	0,320
1:10 <sup>2,5</sup>	2,5	0,039	0,101
1:10 <sup>3</sup>	3	0,013	0,032
1:10 <sup>3,5</sup>	3,5	0,004	0,010
1:10 <sup>4</sup>	4	0,0013	0,0032
1:10 <sup>4,5</sup>	4,5	0,0004	0,0010
1:10 <sup>5</sup>	5	0,00013	0,00032
Blank	0	0	0



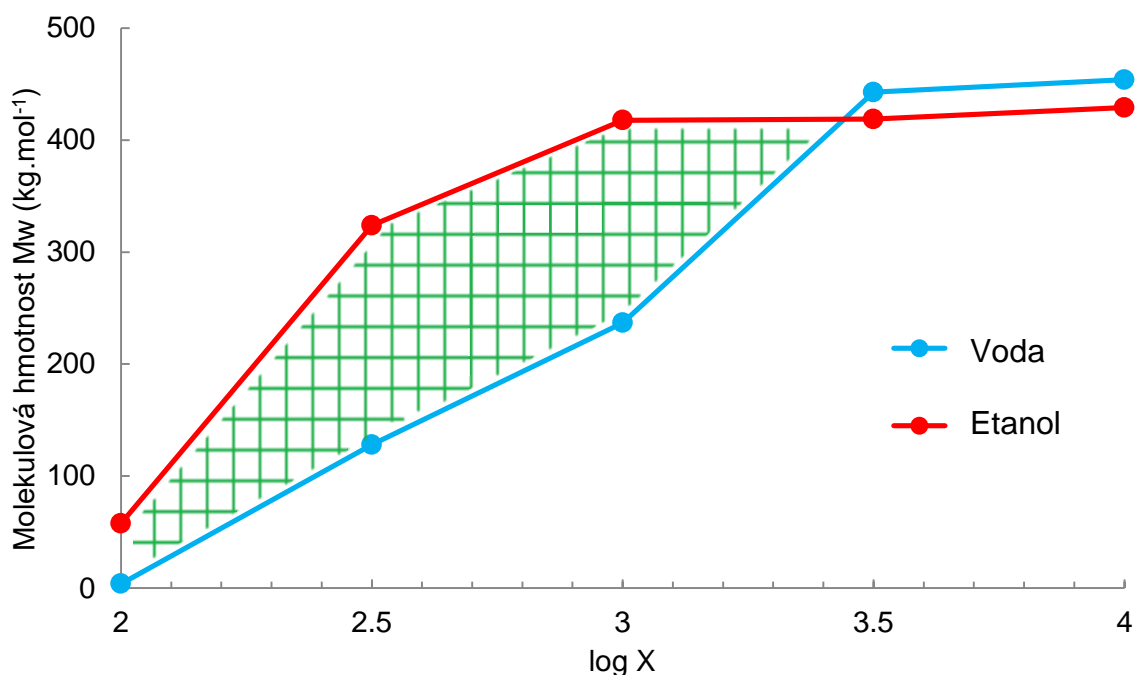
**Obrázek 88** Vliv obsahu vody na ROP polymeraci laktidu  
( $X$ = molární poměr laktid: voda)



**Obrázek 89** Vliv obsahu ethanolu na ROP polymeraci laktidu  
( $X$ = molární poměr laktid: ethanol)

Srovnáním průběhů na diagramech jsou patrný zjevné rozdílné dle vlivy typu přidaných kontaminantů i citlivost systému na přídatek. V případě přídatku vody dochází k vyrovnání parametrů až při poměru laktidu k vodě  $X=10^{3.5}$ . Dále i při nižších koncentracích je však stále patrný vliv na disperzitu polymeru, která paradoxně se snižováním obsahu kontaminantu

roste. Při nejvyšším zastoupení vody v množství jednoho molárního procenta tj.  $X=10^2$  polymerace prakticky neprobíhá. Důvodem může být již zmíněná hydrolyza nebo komplexace katalyzátoru, vůči kterému je kontaminant v tomto případě přítomen ve stonásobně vyšším molárním množství. V diagramech je zanesen také výsledek slepého pokusu bez přidavku kontaminantu, dávkováno bylo pouze čisté rozpouštědlo THF ve stejném množství. Ovlivnění polymerace přidaným ethanolem je menší. Ke stabilizaci dosažené molekulové hmotnosti dochází již při koncentraci kontaminantu o 0,5 řádu vyšší tj. při  $X=10^3$ . Systém navíc vykazuje praktickou nezávislost disperzity vznikajícího polymeru na množství kontaminantu. Disperzita je blízká hodnotě 2 pro přirozenou distribuci molekulových hmotností. Polymer vzniká i v případě nejvyššího testovaného množství kontaminantu. V obou případech je patrná shoda chování polymeračního systému při minimální koncentraci kontaminantu se slepým pokusem, je tedy možné vyvodit závěr, že při poměru laktidu ke kontaminantu  $X=10^5$  již není systém kontaminací ovlivněn. Překryvem obou diagramů pro závislost hmotnostně střední molekulové hmotnosti v závislosti na míře kontaminace je jasně patrný celkově menší vliv obsahu ethanolu v porovnání s vodou.

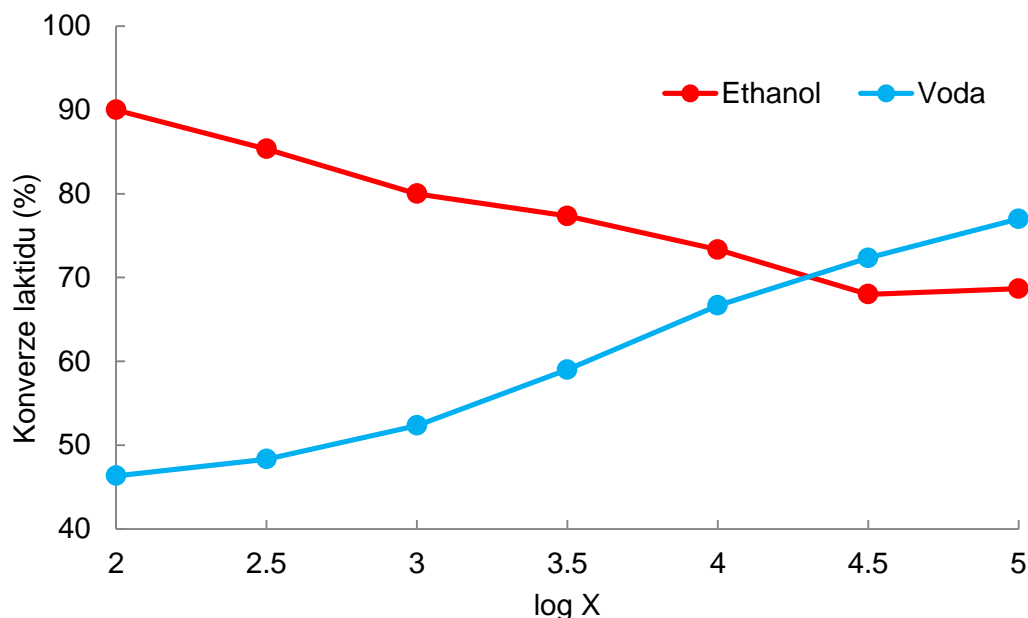


**Obrázek 90** Vliv typu kontaminantu na dosažitelnou hmotnostně střední molekulovou hmotnost PLA, ( $X$ = molární poměr laktid : kontaminant)

Výpočtem průměrné vzdálenosti obou křivek ve vyšrafované oblasti lze dojít k závěru, že průměrná molární koncentrace ethanolu může být 3,5 x vyšší pro dosažení stejné molekulové hmotnosti polymeru v intervalu 100-400 kDa. Obvyklejší je způsob vyjadřování čistoty chemických látek hmotnostním procentem. Vzhledem k 2,6 x vyšší molekulové hmotnosti ethanolu vůči vodě tak současně platí, že systém může obsahovat 6,5 x vyšší hmotnostní množství ethanolu při dosažení stejného výsledku polymerace.

U připravených polymerů byla zjišťována také konverze laktidu na polymer. Konverze byla zjišťována na základě vážení polymeru po srážení do ethanolu, kdy byly skleněné střepy z rozoku polymeru předem odstraněny filtrací přes jemné síto.

Z rozdílu původní hmotnosti laktidu (4 g) a přesráženého polymeru po usušení byla vypočtena hmotnostní konverze laktidu s předpokladem, že se veškerý polymer vysrážel, a že zbylý nepolymerní materiál je tvořen nezpolymerovaným laktidem. Tento předpoklad do značné míry platí, v ethanolu se za laboratorní teploty sráží oligomery LA již od molekulové hmotnosti cca 800 g.mol<sup>-1</sup>.



**Obrázek 91** Závislost konverze laktidu na koncentraci a druhu kontaminantu v polymeračním systému ( $X$  = molární poměr laktid : kontaminant)

Výhodnost využití EtLA pro přípravu laktidu namísto kyseliny mléčné ukazuje získaná závislost konverze laktidu na PLA z obrázku 91. Je patrná přímá souvislost velikosti konverze s množstvím a druhem kontaminantů. V případě kontaminace systému vodou konverze laktidu stoupá s klesajícím obsahem vody. Tento vliv je patrný v celém zvoleném koncentračním rozsahu, kdy i množství vody na úrovni stotisíciny molu ovlivňuje konverzi. Toto zjištění dobře koresponduje s předpokladem vlivu vody resp. kyseliny na použitý katalyzátor  $\text{Sn}(\text{Ok})_2$ . Stoupající trend konverze, který můžeme při polymeraci po konstantní dobu vnímat i jako míru rychlosti konverze laktidu, ukazuje na změnu aktivity nebo aktivního množství katalyzátoru. Na menším množství aktivních center za stejný čas vzniká méně polymeru. Množství kontaminující vody a katalyzátoru přitom nejsou ani při nejnižším voleném zastoupení nikterak nespočetitelná pro velmi malý obsah katalyzátoru na úrovni jedné desetitisíciny molu. To může vysvětlovat vliv na konverzi i ve chvíli, kdy je již vliv na molekulovou hmotnost polymeru nepozorovatelný, jak ukazuje obrázek 88 (str. 118). Naopak klesající trend v konverzi s poklesem obsahu ethanolu lze vysvětlit pozitivním vlivem obsahu ethanolu na katalytický systém, kdy se alkoholy zapojují do vzniku aktivní formy katalyzátoru, jak je uvedeno v teoretické části na obrázku 11 (str. 21). Současně přítomný ethanol nebo jeho reakční produkty s laktidem bez potřebné katalýzy nealkoholyzují vznikající polymer takovou rychlostí v porovnání s hydrolyzou, která je autokatalytickou i rychlejší reakcí. Přítomný alkohol ve směsi může v malém rozsahu způsobovat alkoholýzu resp. transesterifikaci mezi polyesterovými řetězci. To může vysvětlovat stabilizaci disperzity polymeru na hodnotě blízké přirozené distribuci. K této „autokorekci“ délek molekul



odchylujících se od přirozeného stavu tyto reakce přispívají. Důvodem je vyšší pravděpodobnost, že neselektivní alkoholýza nastane náhodně na delším řetězci v porovnání s kratším. Celkový vliv obsahu přirozené kontaminace polymeračního systému ethanolom lze hodnotit v porovnání s obsaženou vodou pozitivně, kdy může obsažený alkohol dokonce přispívat ke zdárnému a úplnému průběhu polymerace.

Porovnáním dosahovaných parametrů polymerů s několika komerčně dostupnými typy PLA je rovněž patrné, že dosažená délka polymeru je mnohem vyšší než potřebná, což snižuje nároky na polymeraci. K dosažení těchto komerčních délek na úrovni  $200 \text{ kg.mol}^{-1}$  vystačí bezvodý laktid s obsahem ethanolu menším jak 0,16 % hm. což se zdá být snadno dosažitelnou metou v porovnání s kontaminací vodou, která výrazně ovlivňuje polymeraci i v koncentracích o 2 až 3 řády nižších. Omezením vlivu vody na ROP polymeraci v přítomnosti vody by bylo nejspíše možné dosáhnout zvýšením koncentrace katalyzátoru tak, aby vzájemný poměr obsažené vody a katalyzátoru nebyl natolik rozdílný. Zvyšování koncentrace katalyzátoru však vede k rozvoji barevných změn, jak bylo demonstrováno na obrázku 82 (str. 113). V případě katalýzou sloučeninami cínu je žádoucí, aby byl jejich obsah v kompostovatelném bioplastu z ekologických důvodů co nejnižší.

**Tabulka 21** Srovnání komerčně dostupných PLA s laboratorně připraveným vzorkem

Polymer	$M_w \text{ (kg.mol}^{-1}\text{)}$	$M_n \text{ (kg.mol}^{-1}\text{)}$	Disperzita	Použití
Ingeo 6202D	149	69	2,15	Vlákna, netkané textilie
Ingeo 4043D	204	84	2,42	Všeobecné použití, folie
Ingeo 6302D	185	80	3,11	Amorf. vlákna, folie
Corbion L130	163	75	2,75	Vstřikování, vlákna
$\log X_{\text{EtLA}} = 2,5$	324	182	1,78	Laboratorně připravený



## 4 ZÁVĚR

Práce byla zaměřena na zhodnocení možností výroby a použití ethylesteru kyseliny mléčné ve funkci základního prekursoru pro přípravu vysokomolekulárních polylaktidů. Ethylester kyseliny mléčné byl vybrán jako nejvhodnější alkylaktát pro svůj velký průmyslový potenciál vyplývající z plně obnovitelné surovinové základny potřebné k jeho syntéze. Ethylaktát jako netoxická, nekorozivní a málo reaktivní sloučenina kyseliny mléčné může být základním zdrojem této kyseliny v mnohých výroбах. Záměna samotné kyseliny mléčné za ethylester v průmyslu polymerů přináší značné výhody, zejména pro možnost práce ve zcela bezvodém prostředí. Alkylaktáty mohou být rovněž využity jako substituční rozpouštědla dnes používaných látek, čímž se mohou stát významnou součástí rychle se rozvíjející bio-ekonomiky. Nesnadnost výroby těchto látek, vyplývající ze specifických vlastností kyseliny mléčné jako reagentu, nedovolují doposud větší rozmach této průmyslové oblasti. Z tohoto důvodu byla navržena a experimentálně i teoreticky ověřena nová metoda přípravy ethylesteru kyseliny mléčné.

Problém ekonomické výroby bezvodého ethylesteru kyseliny mléčné byl řešen dvoustupňovou syntézou, kdy je nejprve autokatalyticky oligomerována surová kyselina mléčná ve formě vodného roztoku. Oligomerací je z reakčního prostředí odstraněna většina volné vody i vody vznikající kondenzací kyseliny mléčné. Takto připravený oligomer prostý katalyzátorů je katalyticky alkoholyzován bezvodým ethanolem a směs rozdělena destilací na volný ethanol, ethylester kyseliny mléčné a oligomerní zbytek. Byla vypracována metoda umožňující bezztrátové využití destilačních zbytků i obsažených homogenních katalyzátorů. K přípravě ethylaktátu touto novou dvoustupňovou metodou bylo odvozeno technologické zařízení umožňující semikontinuální provoz, který svými charakteristikami v mnohém překonává současné způsoby přípravy ethylaktátu. Proces katalytické alkoholýzy oligomeru kyseliny mléčné byl studován i z hlediska kinetiky. Byl odvozen kinetický model pro rovnovážnou alkoholýzu polyesteru s ekvimolárním zastoupením reaktantů. Jako nejvhodnější z hlediska rychlosti reakce i ekologie procesu byl ke katalýze vybrán  $\text{FeCl}_3$ . Ethylaktát získaný novou metodou dosahuje čistoty 98,6 %, obsahuje 0,6 % volného ethanolu a pouze 0,067 % vody. Právě malý obsah vody byl prvořadým ukazatelem pro možnost využití esteru k další syntéze polylaktidů.

Dalším nutným krokem v přípravě vysokomolekulárního polyesteru bylo nalezení vhodného způsobu oligomerace ethylaktátu jeho transesterifikací na nízkomolekulární oligomer vhodný pro přípravu laktidu zpětnou pyrolytickou depolymerací oligomeru. Úspěšná transesterifikace je závislá na přítomnosti katalyzátoru. K přípravě oligomerů byl nalezen nový katalyzátor - laktát cínatý, který svou přítomností v polymeračním prostředí nepřispívá k rozvoji vedlejších reakcí, zejména racemizaci opticky aktivního esteru. S tímto katalyzátorem bylo dosaženo potřebného středního stupně polykondenzace okolo 12-14 jednotek v řetězci, v reakčním čase nepřesahujícím 6 h. Během hledání optimálního katalyzátoru pro rychlou polytransesterifikaci ethylaktátu na oligomer byl nalezen rovněž nový ekologický katalyzátor umožňující kondenzaci esteru na vysokomolekulární polyester. Katalyzátor na bázi titanátu ethylaktátu  $\text{Ti}(\text{EtLA})_4$  vykazuje vysokou transesterifikační aktivitu a umožňuje přípravu poly(kyseliny mléčné) o molekulové hmotnosti v řádu desítek kDa za současného potlačení racemizace, kdy je připravený polymer stále krystalický.

Nicméně polymerace ethyllaktátů do vysokých polymeračních stupňů s sebou přináší také rozvoj vedlejších reakcí způsobujících silné barevné změny polymeru.

Připravené nízkomolekulární oligomery byly využity dále k syntéze laktidu, jakožto monomeru pro přípravu vysokomolekulárních polylaktidů. Optimalizací procesu zpětné depolymerace oligomeru na cyklický dimer kyseliny mléčné - laktid, byly nalezeny vhodné podmínky pro maximalizaci výtěžku reakce. Tyto podmínky zahrnují rovněž použití katalyzátoru laktátu cínatého shodného s oligomeračním krokem v molární koncentraci 0,05 %. Depolymerace s nejvyšším výtěžkem laktidu probíhá při teplotě 230 °C a tlaku 2 kPa. Při těchto podmínkách bylo dosaženo výtěžku surového laktidu 94,2 %. K rafinaci surového laktidu byl nalezen postup zajišťující čistotu laktidu nutnou pro polymeraci.

Optimalizací polymerace s otevřením kruhu laktidu byly nalezeny podmínky umožňující přípravu polylaktidu o hmotnostně střední molekulové hmotnosti  $447 \pm 7,8 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $\pm 1,7 \%$ ). Těchto výsledků s malým rozptylem bylo docíleno úplnou eliminací vody z polymerního systému. Katalyzátorem polymerace byl 2-ethylhexanoát cínatý v molární koncentraci 0,01 % vůči laktidu v ekvimolární směsi s 1-dekanolem. Polymerace byla uskutečněna při teplotě 160 °C při délce polymerace 4 h. Optimalizované podmínky ROP polymerace laktidu byly využity k posouzení vlivu přirozených kontaminantů laktidu na jeho polymerovatelnost.

K potvrzení původní hypotézy, že použití bezvodého ethyllaktátu jako výchozí suroviny pro přípravu vysokomolekulárních polylaktidů přináší výhody v porovnání s přímým použitím kyseliny mléčné, byl uskutečněn závěrečný experiment simulující vliv nečistot v laktidu. Přirozenými kontaminanty laktidu v případě syntézy z kyseliny mléčné je voda, resp. kyselina mléčná a její oligomery. Laktid připravený z ethyllaktátu v sobě vodu neobsahuje, ale na místo ní je v podobném množství přítomen ethanol a jeho estery - ethyllaktát a dimer. Modelovým přídatkem vody a ethanolu do čistého laktidu a jeho následnou polymerací byla ověřena citlivost systému na přítomné nečistoty. Z experimentů jednoznačně vyplývá výrazně nižší vliv obsaženého ethanolu a ethylesterů na dosažitelnou molekulovou hmotnost polylaktidu v porovnání s obsahem vody a kyseliny mléčné. Současně s přítomností ethanolu dochází k růstu konverze laktidu na polymer a stabilizaci polydisperzity polymeru. Naopak přítomnost vody v laktidu má na molekulovou hmotnost i konverzi zjevný negativní dopad a to i v koncentracích zhruba o tři řády nižší. Laktid může v průměru obsahovat 6,5 krát větší hmotnostní množství ethanolu v porovnání s vodou při dosažení stejné molekulové hmotnosti polymeru a více jak 20000 krát větší množství ethanolu při hodnocení dosažené konverze laktidu na polymer. Tyto výsledky potvrzují oprávněnost využití ethyllaktátu pro průmyslovou přípravu polylaktidu, jež může být ve výsledku i ekonomičtější pro značné snížení nároků na purifikační technologii při výrobě laktidů.

Na nový způsob přípravy bezvodého ethyllaktátu semikontinuálním způsobem byla podána patentová přihláška (č. PV 335-2017) a v současnosti probíhá patentové řízení.

## 5 ZDROJE

1. KRICHELDORF, H. *Polycondensation: history and new results*. 1., 2014. Berlin: Springer Berlin, 2014. ISBN 36-423-9428-0.
2. MOON I., LEEB C., TANIGUCHIA I., a TANIGUCHIA M. Melt/solid polycondensation of L-lactic acid: an alternative route to poly(l-lactic acid) with high molecular weight. *Polymer*. 2001, (42): 5059-5062.
3. PAPASPYRIDES, D. a VOUYIOUKA, S. *Solid state polymerization: history and new results*. 1., 2014. Hoboken, N.J.: Wiley, c2009, xvii, 294 p. ISBN 04-700-8418-9.
4. VOUYIOUKA, S. a PAPASPYRIDES, D. Solid-State Polymerization. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley, 2002. DOI: 10.1002/0471440264.pst546. ISBN 0471440264.
5. AURAS, R. *Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications*. Hoboken, N.J.: Wiley, c2010, xxiii, 499 p. Wiley series on polymer engineering and technology. ISBN 9780470293669.
6. KONGO, M. Lactic Acid Bacteria R & D for Food, Health and Livestock Purposes. Rijeka: InTech, 2013. ISBN 978-953-51-0955-6.
7. CHESWORTH, J. *An Introduction to Agricultural Biochemistry*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1997. ISBN 978-940-0914-414.
8. WEE, Y, KIM, J a RYU, H. Biotechnological Production of Lactic Acid and Its Recent Applications. *Food Technology and Biotechnology*. 2006, 44(2): 163-172.
9. VINK, E, RA'BAGOB, K, GLASSNERB, D a GRUBERB, P. Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production. *Polymer Degradation and Stability*. 2003, (80): 403–419.
10. VINK, E a DAVIES, S. Life Cycle Inventory and Impact Assessment Data for 2014 Ingeo™ Polylactide Production. *Industrial Biotechnology*. 2015, 11(3): 167-180.
11. VINK, Erwin T.H., Steve DAVIES a Jeffrey J. KOLSTAD. ORIGINAL RESEARCH: The eco-profile for current Ingeo ® polylactide production. *Industrial Biotechnology*. New Rochelle, NY: Mary Ann Liebert, Inc., 2010, 6(4): 212-224. DOI: 10.1089/ind.2010.6.212. ISSN 1550-9087.
12. AHARON, E, J STARR a R FISHER. CARGIL LLC. *Lactic acid processing; methods; arrangements; and, products*. USA. US20040210088A1 Patent. Uděleno 26. 2. 2004.
13. RAMASWAMY, S, H HUANG a B RAMARAO. Separation and Purification Technologies in Biorefineries. 1. UK: John Wiley & Sons, 2013. ISBN 9780470977965.

14. BASF. Alamine® 336-Solvent Extraction Reagent: Technical Information [online]. 2013 [cit. 2015-12-20]
15. PAL, P, J SIKDER, S ROY a L GIORNOC. Process intensification in lactic acid production: A review of membrane based processes. *Chemical Engineering and Processing*. 2009, (48): 1549–1559.
16. MATERIÁLOVÝ LIST. GALACID HEAT-STABLE 90: Lactic acid 90%, heat stable. Galactic, 2009.
17. VOGEL, Henry C (ed.) a Celeste L TODARO (ed.). *Fermentation and biochemical engineering handbook: principles, process design, and equipment*. Westwood, N.J., U.S.A.: Noyes Publications, 1997, xxvii, 801 p. ISBN 0-8155-1407-7.
18. ABDEL-RAHMANA, M, Y TASHIROC a K SONOMOTOA. Recent advances in lactic acid production by microbial fermentation processes. *Biotechnology Advances*. 31(issue. 6): 877–902.
19. GIVER, L. CALYSTA. *Methane and Methanotrophic Bacteria as a Biotechnological Platform*[online]. 2015 [cit. 2015-12-28]. Dostupné z: [http://www.energy.gov/sites/prod/files/2015/07/f24/giver\\_bioenergy\\_2015.pdf](http://www.energy.gov/sites/prod/files/2015/07/f24/giver_bioenergy_2015.pdf)
20. PLASTICSEUROPE. *Plastics – the Facts 2014/2015: An analysis of European plastics production, demand and waste data* [online]. 2015 [cit. 2015-12-28]. Dostupné z: <http://www.plasticseurope.org/Document/plastics---the-facts-2015.aspx?Page=DOCUMENT>
21. ÚDAJE O SKLIZNI ZEMĚDĚLSKÝCH PLODIN. Český statistický úřad [online]. 2014 [cit. 2015-12-29]. Dostupné z: <https://www.czso.cz/csu/czso/definitivni-udaje-o-sklizni-zemedelskych-plodin-2014-kd0y5ji9gz>
22. SCHUBERT, R. *Future bioenergy and sustainable land use*. London: Earthscan, 2010, 365 p. ISBN 18-440-7841-8.
23. LACOSTE, E. International Confederation OF European Beet Growers. *Update on EU Affairs* [online]. Ženeva, 2014 [cit. 2015-12-29]. Dostupné z: <http://www.platts.com/IM.Platts.Content/ProductsServices/ConferenceandEvents/2014/sc451/presentations/Elisabeth-Lacoste.pdf>
24. STATISTIKA KOMODITY CUKROVKA-CUKR V ČESKÉ REPUBLICE. *Listy cukrovarnické a řepařské* [online]. [cit. 2015-12-29]. Dostupné z: <http://www.cukr-listy.cz/lc-statistika.html>
25. WHISTLER, Roy Lester a Eugene F PASCHALL. *Starch: chemistry and technology*. New York: Academic Press, 1965-67, 2 v.

26. PARIMAL, P a D PINAKI. Process intensification in lactic acid production by three stage membrane integrated hybrid reactor system. *Chemical Engineering and Processing*. 2013, (64): 1-9.
27. MÜHLEBAUER, U. UHDE INVENTA FISHER. Uhde Inventa Fisher's Pilot plant facilities for LA and PLA. Mnichov, 2012.
28. ONDREY, G. A gypsum-free, energysaving route to lactic acid. *ChemiCal engineering*. 2009, (7).
29. HUANG, Chuanhui, Tongwen XU, Yaping ZHANG, Yanhong XUE a Guangwen CHEN. Application of electrodialysis to the production of organic acids: State-of-the-art and recent developments. *Journal of Membrane Science*. 2007, 288(1-2): 1-12. DOI: 10.1016/j.memsci.2006.11.026. ISSN 03767388.
30. ABELS, Christian, Frederike CARSTENSEN a Matthias WESSLING. Membrane processes in biorefinery applications. *Journal of Membrane Science*. 2013, 444(288): 285-317. DOI: 10.1016/j.memsci.2013.05.030. ISSN 03767388.
31. OVITT, Tina M., Geoffrey W. COATES, Yaping ZHANG. Stereoselective Ring-Opening Polymerization of meso -Lactide: Synthesis of Syndiotactic Poly(lactic acid). *Journal of the American Chemical Society*. 1999, 121(16): 4072-4073. DOI: 10.1021/ja990088k. ISSN 0002-7863.
32. JAN C.J. BART, Jan C.J.Natale Palmeri. *Biodiesel science and technology from soil to oil*. Cambridge: Woodhead Pub, 2010. ISBN 18-456-9776-6.
33. KISHIDA, Hisanori, Fangming JIN, Zhouyu ZHOU, Takehiko MORIYA a Heiji ENOMOTO. Conversion of Glycerin into Lactic Acid by Alkaline Hydrothermal Reaction. *Chemistry Letters*. 2005, 34(11): 1560-1561. DOI: 10.1246/cl.2005.1560. ISSN 0366-7022.
34. AUNEAU, Florian, Leila Sadr ARANI, Michèle BESSON. Heterogeneous Transformation of Glycerol to Lactic Acid. *Topics in Catalysis*. 2012, 55(7-10): 474-479. DOI: 10.1007/s11244-012-9823-1. ISSN 1022-5528.
35. CHAUDHARI, R, B SUBRAMANIAMY a D ROY. *Catalyst System and Process for Converting Glycerol to Lactic Acid*. USA. US9085521B2. Uděleno 28.3.2012.
36. LIRA, Carl T. a Perry J. MCCRACKIN. Conversion of lactic acid to acrylic acid in near-critical water. *Industrial*. 1993, 32(11): 2608-2613. DOI: 10.1021/ie00023a025. ISSN 0888-5885.
37. SHARNINGHAUSEN, Liam S., Jesús CAMPOS, Michael G. MANAS a Robert H. CRABTREE. Efficient selective and atom economic catalytic conversion of glycerol to

- lactic acid. *Nature Communications*. 2014-10-3, 5(11): 5084-. DOI: 10.1038/ncomms6084. ISSN 2041-1723
38. BEČKA, D. Řepka ozimá. Česká zemědělská univerzita v Praze: Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů [online]. 2007 [cit. 2015-12-29]. Dostupné z: <http://dl.webcore.czu.cz/file/UWV3K1pNdHEwWVU9>.
  39. KOMESUA, A, P MARTINSA a B LUNELLIA. Lactic Acid Purification by Hybrid Short Path Evaporation. *CHEMICAL ENGINEERINGTRANSACTIONS*. 2013, 32: 2017-2022. ISSN 19749791
  40. HAN, B, J LIU a B XU. JIANGSU DAOSEN BIOCHEMICAL. Method for preparing high-pure lactic acid by using centrifugal molecular distillation technique. CN 200810020394. Uděleno 6.8.2008.
  41. KOMESU, Andrea, Patrícia Fazzio Martins MARTINEZ. Lactic acid purification by reactive distillation system using design of experiments. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2015, 95: 26-30. DOI: 10.1016/j.cep.2015.05.005. ISSN 02552701
  42. KAMBLE, Sanjay P., Prashant P. BARVE, Jyeshtharaj B. JOSHI. Purification of Lactic Acid via Esterification of Lactic Acid Using a Packed Column, Followed by Hydrolysis of Methyl Lactate Using Three Continuously Stirred Tank Reactors (CSTRs) in Series. *Industrial*. 2012, **51**(4): 1506-1514. DOI: 10.1021/ie200642j. ISSN 0888-5885.
  43. COSZACH, P, C JEALBCHRISTOPHE a B LIGNE. GALACTIC SA. *METHOD OF PURIFYING LACTIC ACID BY CRYSTALLIZATION*. US 2011/0319660 A1 Patent. Uděleno 29.12.2009.
  44. NATUREWORKS LLC. *Ingeo Lactides Technical Data Sheet: Monomers & Chemical Intermediates*. Minnesota, 2015.
  45. MLEZIVA, Josef. *Polyestery: výroba a zpracování*. 1. Praha: SNTL, 1964.
  46. ODIAN, George. *Principles of Polymerization*. 4. New Jersey: Wiley, 2004. ISBN 0-471-27400-3.
  47. FAN, Yujiang, Haruo NISHIDA, Yoshihito SHIRAI a Takeshi ENDO. Control of racemization for feedstock recycling of PLLA Presented at The First International Conference on Green. *Green Chemistry*. 2003, vol. 5, issue 5, pp. 575-. DOI: 10.1039/b304792j. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b304792j>
  48. YAMAGUCHI, Yoshiaki a Tomohiro ARIMURA. MUSASHINO CHEMICAL LABORATORY. *Method for purification of lactide* [patent]. US5502215 A, US 08/348,305. Uděleno 26. 4. 1996.

49. YOO, Dong Keun a Kim DUKJOON. Synthesis of Lactide from Oligomeric PLA: Effects of Temperature, Pressure, and Catalyst. *Macromolecular Research*. 2006, Vol. 14, No. 5, pp. 510-516.
50. RIEGER, Bernhard a M AMANN. *Synthetic biodegradable polymers*. New York: Springer, c2012, xiii, 364 p. Advances in polymer science, 245. ISBN 36-422-7153-7.
51. KOWALSKI, Adam, Andrzej DUDA a Stanislaw PENCZEK. Polymerization of 1, 1 - Lactide Initiated by Aluminum Isopropoxide Trimer or Tetramer. *Macromolecules*. 1998, vol. 31, issue 7, pp. 2114-2122. DOI: 10.1021/ma971737k.
52. KOWALSKI, Adam, Jan LIBISZOWSKI, Andrzej DUDA a Stanislaw PENCZEK. Polymerization of 1, 1 -Dilactide Initiated by Tin(II) Butoxide. *Macromolecules*. 2000, vol. 33, issue 6, pp. 1964-1971. DOI: 10.1021/ma991751s.
53. KOWALSKI, Adam, Jan LIBISZOWSKI, Tadeusz BIELA, Marek CYPRYK, Andrzej DUDA a Stanislaw PENCZEK. Kinetics and Mechanism of Cyclic Esters Polymerization Initiated with Tin(II) Octoate. Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone and 1,1 - Lactide Co-initiated with Primary Amines. *Macromolecules*. 2005, vol. 38, issue 20, pp. 8170-8176. DOI: 10.1021/ma050752j.
54. KOWALSKI, Adam, Andrzej DUDA, Stanislaw PENCZEK, Marek CYPRYK, Andrzej DUDA a Stanislaw PENCZEK. Kinetics and Mechanism of Cyclic Esters Polymerization Initiated with Tin(II) Octoate. 3. † Polymerization of 1, 1 - Dilactide. *Macromolecules*. 2000, vol. 33, issue 20, pp. 7359-7370. DOI: 10.1021/ma000125o.
55. GRUBER, Patrick, Jeffrey KOLSTAD a Christopher RYAN. CARGIL. *Melt-stable amorphous lactide polymer film and process for manufacture thereof* [patent]. patent, US5798436 A. Uděleno 25. 8. 1998.
56. MECERREYES, David a Robert JÉRÔME. Novel Macromolecular Architectures Based on Aliphatic Polyesters: Relevance of the "Coordination-Insertion" Ring-Opening Polymerization. *Advances in Polymer Science*. 1999, vol. 147, pp. 1-59.
57. TSUKEGI, Takayuki, Toru MOTOYAMA, Yoshihito SHIRAI, Haruo NISHIDA a Takeshi ENDO. Racemization behavior of 1,1-lactide during heating. *Polymer Degradation and Stability*. 2007, vol. 92, issue 4, pp. 552-559. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.01.009.
58. G. SEDUSH, Nikita a Sergei N. CHVALUN. Kinetics and thermodynamics of L-lactide polymerization studied by differential scanning calorimetry. *European Polymer Journal*. 2015, vol. 62, 198–203.
59. SPASSKY, Nicolas, Muriel WISNIEWSKI, Christian PLUTA a Alain LE BORGNE. Highly stereoelective polymerization of rac-(D,L)-lactide with a chiral schiff's

base/aluminium alkoxide initiator. *Macromolecular Chemistry and Physics*. vol. 197, issue 9, pp. 2627-2637. DOI: 10.1002/macp.1996.021970902.

60. RING-OPENING POLYMERIZATION OF LACTONES AND LACTIDES. Brno, 2015. Disertační práce. VUT v Brně.
61. R. GRUBER, Patrick. CARGILL. *Continuous process for the manufacture of lactide and lactide polymers* [patent]. USA. patent, US6326458 B1. Uděleno 4. 1. 2001.
62. HAAN, Robert a Peter JANSEN. SULZER CHEMTECH. *Process for the continuous production of polyesters* [patent]. patent, US20110263799 A1. Uděleno 27. 10. 2011.
63. SULZER CHEMTECH. Sulzer PLA Technology. 2006. [cit.11-1-2016] Winterthur, Switzerland, 2013. Available from: [http://www.sulzer.com/en/-/media/Documents/ProductsAndServices/Process\\_Technology/Polymer\\_Production\\_Technology/Brochures/Sulzer\\_PLA\\_Technology.pdf](http://www.sulzer.com/en/-/media/Documents/ProductsAndServices/Process_Technology/Polymer_Production_Technology/Brochures/Sulzer_PLA_Technology.pdf)
64. SULZER CHEMTECH. Polymer Production Technology. 2008. [cit.11-1-2016] Winterthur, Switzerland, 2006. Available from: [www.sulzer.com/en/-/media/Documents/ProductsAndServices/Process\\_Technology/Polymer\\_Production\\_Technology/Brochures/Polymer\\_Production.pdf](http://www.sulzer.com/en/-/media/Documents/ProductsAndServices/Process_Technology/Polymer_Production_Technology/Brochures/Polymer_Production.pdf)
65. Sulzer Chemtech. SULZER. *Devolatilization Technology* [online]. Winterthur, Switzerland, 2013 [cit. 2016-02-23]. Available from: <http://www.sulzer.com/br/Products-and-Services/Process-Technology/Polymer-Production-Technology/Other-Polymer-Applications/Devolatilization-Technology>
66. PATEL, Martin, Catia BASTIOLI, Luigi MARINI, Eduard WÜRDINGER a Alexander STEINBÜCHEL. Life-cycle Assessment of Bio-based Polymers and Natural Fiber Composites. *Biopolymers Online*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2005-01-15. DOI: 10.1002/3527600035.bpola014
67. ISO 14040:2006. *Environmental management - Life cycle assessment - Principles and framework*. Switzerland: ISO, 2006
68. SAMDAENGDECH, Kasina. NATUREWORKS LLC. *The Evolution of Bioplastics Market –Value Drivers and Target Applications*. 4th BiobasedWorld Asia 2015, 2015.
69. CENTER FOR CROPS UTILIZATION RESEARCH. *Enzymatic Conversion to Dextrose*. Iowa, 2013. [cit.4-1-2016] Available from: <http://www.ccur.iastate.edu/samplecards/cereals/137.pdf>
70. NATUREWORKS LLC. *Ingeo™ Biopolymer 4060D Technical Data Sheet For Heat Seal Layer in Coextruded Oriented Film*. 2014. Available from: [http://www.natureworksllc.com/~media/Technical\\_Resources/Technical\\_Data\\_Sheets/TechnicalDataSheet\\_4060D\\_films\\_pdf.pdf](http://www.natureworksllc.com/~media/Technical_Resources/Technical_Data_Sheets/TechnicalDataSheet_4060D_films_pdf.pdf)



71. CLOUD 3D PRINTER MANAGEMENT. *Influence of infill %, layer height and infill pattern on 3D prints* [online]. 2015 [cit. 2016-02-26]. Available from: <https://www.3dprinter0s.com/what-is-the-influence-of-infill-layer-height-and-infill-pattern-on-my-3d-prints/>
72. LOPES, M. Savioli, A.L. JARDINI a R. Maciel FILHO. Poly (Lactic Acid) Production for Tissue Engineering Applications. *Procedia Engineering*. 2012, vol. 42, pp. 1402-1413. DOI: 10.1016/j.proeng.2012.07.534
73. BARATIAN, S., E. S. HALL, J. S. LIN, R. XU, J. RUNT, Ryota KUROKI, Taro TAMADA, Tomoji OZEKI a Tetsuo KANAMOTO. Crystallization and Solid-State Structure of Random Polylactide Copolymers: Poly( l -lactide- co - d -lactide)s. *Macromolecules*. 2001, vol. 34, issue 14, pp. 4857-4864. DOI: 10.1021/ma001125r.
74. WASANASUK, Kaewkan, Kohji TASHIRO, Makoto HANESAKA,. Crystal Structure Analysis of Poly( l -lactic Acid)  $\alpha$  Form On the basis of the 2-Dimensional Wide-Angle Synchrotron X-ray and Neutron Diffraction Measurements. *Macromolecules*. 2011-08-23, vol. 44, issue 16, pp. 6441-6452. DOI: 10.1021/ma2006624
75. SASAKI, S., T. ASAKURA, Makoto HANESAKA, Tokashi OHHARA, Kazuo KURIHARA, Ryota KUROKI, Taro TAMADA, Tomoji OZEKI a Tetsuo KANAMOTO. Helix Distortion and Crystal Structure of the  $\alpha$ -Form of Poly( l -lactide). *Macromolecules*. 2003, vol. 36, issue 22, pp. 8385-8390. DOI: 10.1021/ma0348674.
76. PAWLAK, Tomasz, Magdalena JAWORSKA, Marek J. POTRZEBOWSKI. NMR crystallography of  $\alpha$ -poly(l-lactide). *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013, vol. 15, issue 9, pp. 3137-. DOI: 10.1039/c2cp43174b.
77. SAWAI, Daisuke, Kazuyo TAKAHASHI, Toshiyuki IMAMURA, Koh NAKAMURA. Preparation of oriented  $\beta$ -form poly(L-lactic acid) by solid-state extrusion: Poly( l -lactide- co - d -lactide)s. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2002-01-01, vol. 40, issue 1, pp. 95-104. DOI: 10.1002/polb.10076.
78. KALISH, Jeffrey P., Kaoru AOU, Xiaozhen YANG a Shaw Ling HSU. Spectroscopic and thermal analyses of  $\alpha'$  and  $\alpha$  crystalline forms of poly(l-lactic acid). *Polymer*. 2011-02-03, vol. 52, issue 3, pp. 814-821. DOI: 10.1016/j.polymer.2010.12.042.
79. TSUJI, Hideto. Poly(lactide) Stereocomplexes: Formation, Structure, Properties, Degradation, and Applications. *Macromolecular Bioscience*. 2007-12-06, vol. 7, issue 12, pp. 1299-1299. DOI: 10.1002/mabi.200700275.
80. FUKUSHIMA, Kazuki, Masayuki HIRATA a Yoshiharu KIMURA. Synthesis and Characterization of Stereoblock Poly(lactic acid)s with Nonequivalent D/L Sequence

- Ratios. *Macromolecules*. 2007, vol. 40, issue 9, pp. 3049-3055. DOI: 10.1021/ma070156k.
81. BAO, Rui-Ying, Wei YANG, Wen-Rou JIANG, Zheng-Ying LIU, Bang-Hu XIE, Ming-Bo YANG a Qiang FU. Stereocomplex formation of high-molecular-weight polylactide: A low temperature approach. *Polymer*. 2012, vol. 53, issue 24, pp. 5449-5454. DOI: 10.1016/j.polymer.2012.09.043.
  82. FUKUSHIMA, Kazuki a Yoshiharu KIMURA. An efficient solid-state polycondensation method for synthesizing stereocomplexed poly(lactic acid)s with high molecular weight. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2008-06-01, vol. 46, issue 11, pp. 3714-3722. DOI: 10.1002/pola.22712.
  83. IMÉNEZ, Alfonso, Mercedes PELTZER a Roxana RUSECKAITE. *Poly(lactic acid) science and technology: processing, properties, additives and applications*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, [2015], xvii, 353 pages. RSC polymer chemistry series, 12. ISBN 18-497-3879-3.
  84. CARTIER, Laurent, Takumi OKIHARA a Bernard LOTZ. Triangular Polymer Single Crystals: Stereocomplexes, Twins, and Frustrated Structures. *Macromolecules*. 1997, vol. 30, issue 20, pp. 6313-6322. DOI: 10.1021/ma9707998.
  85. TEIJIN. *Highly Heat-resistant Bioplastic* [online]. China, 2013 [cit. 2016-02-26]. Available from: <http://www.teijin.com/rd/technology/bioplastic/>
  86. Perego, Gabriele., Cella, G. Domenico. and Bastioli, Catia. (1996), Effect of molecular weight and crystallinity on poly(lactic acid) mechanical properties. *J. Appl. Polym. Sci.*, 59: 37–43.
  87. KATIYAR, Vimal a Hemant NANAVATI. Solid state polymerization of poly( L - lactide): Multiple-fold increase in molecular weight via an efficient catalyst system. *Polymer Engineering*. 2011, vol. 51, issue 10, pp. 2078-2084. DOI: 10.1002/pen.22133.
  88. TECHNICAL RESOURCES. NATUREWORKS LLC. [online]. Minnesota, 2016 [cit. 2016-02-26]. Available from: <http://www.natureworksllc.com/Technical-Resources>
  89. AJIOKA, M., K. ENOMOTO, K. SUZUKI a A. YAMAGUCHI. The basic properties of poly(lactic acid) produced by the direct condensation polymerization of lactic acid. *Journal of Environmental Polymer Degradation*. 1995, vol. 3, issue 4, pp. 225-234. DOI: 10.1007/BF02068677.
  90. MÜLLER, Rolf-Joachim a Alexander STEINBÜCHEL. Biodegradability of Polymers: Regulations and Methods for Testing. *Biopolymers Online*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2005-01-15. DOI: 10.1002/3527600035.bpola012.

91. NDAZI, B. S. Characterization of hydrolytic degradation of polylactic acid/rice hulls composites in water at different temperatures. *EXPRESS Polymer Letters*. 2011-01-03, vol. 5, issue 2, pp. 119-131. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2011.13.
92. LTÄVAARA, Merja, Sari KARJOMAA a Johan-Fredrik SELIN. Biodegradation of polylactide in aerobic and anaerobic thermophilic conditions. *Chemosphere*. 2002, Volume 46, Issue 6, 879–885.
93. DAY, M., K. SHAW, D. COONEY a J. WATTS. Degradable polymers: The role of the degradation environment. *Journal of environmental polymer degradation*. 1997, Volume 5, Issue 3, pp. 137-151.
94. ESLIKAS, Theodore, Ioannis GIGIS, Vasilios GOULIOS, John CHRISTOFORIDES. Crystallization Study and Comparative in Vitro–in Vivo Hydrolysis of PLA Reinforcement Ligament. *International Journal of Molecular Sciences*. 2011, vol. 12, issue 12, pp. 6597-6618. DOI: 10.3390/ijms12106597.
95. HAKKARAINEN, M. Rapid (bio)degradation of polylactide by mixed culture of compost microorganisms—low molecular weight products and matrix changes. *Polymer*. vol. 41, issue 7, pp. 2331-2338. DOI: 10.1016/S0032-3861(99)00393-6.
96. MORTENSEN, Caroll. CALIFORNIA DEPARTMENT OF RESOURCES RECYCLING AND RECOVERY. *PLA and PHA Biodegradation in the Marine Environment*. California, 2012.
97. KOLSTAD, Jeffrey J., Erwin T.H. VINK, Bruno DE WILDE. Assessment of anaerobic degradation of Ingeo™ polylactides under accelerated landfill conditions. *Polymer Degradation and Stability*. 2012, vol. 97, issue 7, pp. 1131-1141. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.04.003.
98. JIMÉNEZ, Alfonso, Mercedes PELTZER a Roxana RUSECKAITE. *Poly(lactic acid) science and technology: processing, properties, additives and applications*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, [2015], xvii, 353 pages. RSC polymer chemistry series, 12. ISBN 18-497-3879-3.
99. CORBION PURAC. *PLA MARKET OUTLOOK IN ASIA: 4th Biobased World Asia*. Bangkok, 2015.
100. TAN KER WEI, Trina. Thai political turmoil puts NatureWorks PLA plant construction on hold. In: *THAILAND BOARD OF INVESTMENT* [online]. Thailand, 2014 [cit. 2016-02-27]. Available from: <http://www.packwebasia.com/packaging-business/expansion-growth/3022-thai-political-turmoil-puts-natureworks-pla-plant-construction-on-hol>
101. HIGGS, Richard. PoliKompleks plans Russian bioplastics plant. *PLASTICS NEWS EUROPE* [online]. 2013 [cit. 2016-02-27]. Available from:

- <http://www.plasticsnewseurope.com/article/20130426/PNE/304269981/polikompleks-plans-russian-bioplastics-plant>
102. FUTTERO. *Futtero* [online]. 2016 [cit. 2016-02-27]. Available from: <http://www.futtero.com/index.html>
  103. HAAN, Robert. Unique Purac Lactides for improved PLA production and properties: PLA technology developed with Sulzer Chemtech. In: *Bioplastic Processing & Properties* [online], 2009 [cit. 2016-02-27]. Available from: <http://www.soci.org/~media/Files/Conference%20Downloads/2009/Bioplastic%20Processing%20Apr%2009/Haan.ashx>
  104. ZHEJIANG HISUN BIOMATERIALS CO., LTD [online]. China, 2016 [cit. 2016-02-27]. Available from: <http://en.hisunplas.com/>
  105. NATUREWORKS BROADENS INGEO PRODUCT PORTFOLIO WITH SULZER PROPRIETARY PRODUCTION EQUIPMENT. NATUREWORKS LLC. *NatureWorks* [online]. 2013 [cit. 2016-02-27]. Available from: <http://www.natureworkslc.com/News-and-Events/Press-Releases/2012/09-05-12-Sulzer-equipment-for-increased-Ingeo-production>
  106. THYSSEN-KRUPP. *Lactic Acid Plant Map Ta Phut, Thailand*. 2008. Available from: <http://www.thyssenkrupp-uhdemexico.com/fileadmin/documents/references/3bc8a782-b213-4e04-83a1-d0be5ac0ce8a.pdf>
  107. ICHIKAWA, Fumiaki a Mineo KOBAYASHI. MITSUI TOATSU CHEMICALS, Inc. *Process for preparing polyhydroxycarboxylic acid* [patent]. Patent, US 5440008 A. Uděleno 28.5.1993
  108. ENOMOTO, Katashi, Masanobu AJIOKA a Akihiro YAMAGUCHI. *Polyhydroxycarboxylic acid and preparation process thereof*. USA. US5310865 A. Přihlášeno 18.12.1992. Uděleno 10.5.1994.
  109. TRETJAK, Serge, Elie BURTIN a Remy TEISSIER. *Continuous ethyl lactate preparation method*. France. US20060041165A1 Patent. Uděleno 23. 2. 2006.
  110. STEINBORN-ROGULSKA, Izabela, Paweł PARZUCHOWSKI a Gabriel ROKICKI. 2014. Melt/solid-state polytransesterification supported by an inert gas flow – an alternative route for the synthesis of high molar mass poly( l -lactic acid). *Polymer Chemistry*. **5**(18), 5412-. DOI: 10.1039/C4PY00280F. ISSN 1759-9954.
  111. PENG, Bo, Hongbing HOU, Fangchao SONG a Linbo WU. 2012. Synthesis of High Molecular Weight Poly( l -lactic acid) via Melt/Solid State Polycondensation. II. Effect of Precrystallization on Solid State Polycondensation. *Industrial*. **51**(14), 5190-5196. DOI: 10.1021/ie202192q. ISSN 0888-5885.
  112. KATIYAR, Vimal, Mallikarjun Sharada SHAAMA a Hemant NANAVATI. 2011. A comprehensive single-particle model for solid-state polymerization of poly(L-lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science*. **122**(5), 2966-2980. DOI: 10.1002/app.34061. ISSN 00218995.

113. VOUYIOUKA, S.N., E.K. KARAKATSANI a C.D. PAPASPYRIDES. 2005. Solid state polymerization. *Progress in Polymer Science*.30(1), 10-37. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2004.11.001. ISSN 00796700.
114. MAHARANA, T., B. MOHANTY a Y.S. NEGI. 2009. Melt–solid polycondensation of lactic acid and its biodegradability. *Progress in Polymer Science*. 34(1), 99-124. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2008.10.001. ISSN 00796700.
115. XU, Hong, Minghua LUO, Muhuo YU, Cuiqing TENG a Si XIE. 2006. The Effect of Crystallization on the Solid State Polycondensation of Poly( L -lactic Acid). *Journal of Macromolecular Science, Part B*. 45(4), 681-687. DOI: 10.1080/00222340600770400. ISSN 0022-2348.
116. VOUYIOUKA, Stamatina, Pavlos THEODOULOU, Antonia SYMEONIDOU, Constantine D. PAPASPYRIDES a Rudolf PFAENDNER. 2013. Solid state polymerization of poly(lactic acid): Some fundamental parameters. *Polymer Degradation and Stability*. 98(12), 2473-2481. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.06.012. ISSN 01413910.
117. DUH, Ben. 2006. Effects of crystallinity on solid-state polymerization of poly(ethylene terephthalate). *Journal of Applied Polymer Science*. 102(1), 623-632. DOI: 10.1002/app.24406. ISSN 0021-8995.
118. CODARI, Fabio. 2011. *Poly (Lactic Acid) Polycondensation, Degradation and Nanoparticles synthesis*. Zürich. Disertační práce.
119. LUYBEN, William L. a Cheng-Ching YU. *Reactive distillation design and control*. Hoboken, N.J.: AIChE, c2008. ISBN 0470226129.
120. HARVEY, Arellano-Garcia, Robert KRAUS a Günter WOZNY. A NOVEL PROCESS CONCEPT FOR THE PRODUCTION OF ETHYL LACTATE. *Distillation Absorption*. 2010, , 241-246.
121. VU, Dung T., Carl T. LIRA a Navinchandra S. ASTHANA, *Vapor–Liquid Equilibria in the Systems Ethyl Lactate Ethanol and Ethyl Lactate Water*. DOI: 10.1021/je050537y. ISBN 10.1021/je050537y.
122. PEREIRA, Carla S. M., Viviana M. T. M. SILVA a Alírio E. RODRIGUES, 2011. Ethyl lactate as a solvent: Properties, applications and production processes – a review. *Green Chemistry* [online]. **13**(10), 2658- [cit. 2018-05-29]. DOI: 10.1039/c1gc15523g. ISSN 1463-9262. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c1gc15523g>
123. ACHMAD, Feerzet, Kenji YAMANE, Shi QUAN a Takao KOKUGAN. 2009. Synthesis of polylactic acid by direct polycondensation under vacuum without catalysts, solvents and initiators. *Chemical Engineering Journal*. 151(1-3), 342-350. DOI: 10.1016/j.cej.2009.04.014. ISSN 13858947.
124. SONG, Fangchao a Linbo WU. 2011. Synthesis of high molecular weight poly(L-lactic acid) via melt/solid polycondensation: Intensification of dehydration and oligomerization during melt polycondensation. *Journal of Applied Polymer Science*.120(5), 2780-2785. DOI: 10.1002/app.33182. ISSN 00218995.

125. EDLARIK, Vladimir, Pavel KUCHARCZYK, Vera KASPARKOVA, Jan DRBOHLAV, Alexandra SALAKOVA a Petr SAHA. 2010. Optimization of the reaction conditions and characterization of L-lactic acid direct polycondensation products catalyzed by a non-metal-based compound. *Journal of Applied Polymer Science.* , NA-NA. DOI: 10.1002/app.31445.
126. KUCHARCZYK, Pavel, Ida POLJANSEK a Vladimir SEDLARIK. 2012. The Effect of Various Catalytic Systems on Solid-State Polymerization of Poly-(L-lactic acid). *Journal of Macromolecular Science, Part A.* 49(10), 795-805. DOI: 10.1080/10601325.2012.714312. ISSN 1060-1325.
127. MOON, Sung Il a Yoshiharu KIMURA. 2003. Melt polycondensation of L-lactic acid to poly(L-lactic acid) with Sn(II) catalysts combined with various metal alkoxides. *Polymer International.* 52(2), 299-303. DOI: 10.1002/pi.960. ISSN 0959-8103.
128. JING, Shu, Wang PENG a Zhang YINGMIN. 2006. Rapid Melt Polycondensation of L-Lactic Acid under Microwave Irradiation. *Macromolecular Research.* 14(6), 659-662.
129. MOON, Sung-Il, Kenji DEGUCHI, Masatoshi MIYAMOTO a Yoshiharu KIMURA. 2004. Synthesis of polyglactin by melt/solid polycondensation of glycolic/L-lactic acids. *Polymer International.* 53(3), 254-258. DOI: 10.1002/pi.1335. ISSN 0959-8103.
130. TENG, Cuiqing, Kai YANG, Ping JI a Muhuo YU. 2004. Synthesis and characterization of poly(L-lactic acid)-poly(?-caprolactone) multiblock copolymers by melt polycondensation. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry.* 42(20), 5045-5053. DOI: 10.1002/pola.20412. ISSN 0887-624x.
131. KATIYAR, Vimal a Hemant NANAVATI. 2011. High molecular weight poly (L-lactic acid) clay nanocomposites via solid-state polymerization. *Polymer Composites.* 32(3), 497-509. DOI: 10.1002/pc.21069. ISSN 02728397.
132. MOON, S.-I., C.-W. LEE, I. TANIGUCHI, M. MIYAMOTO a Y. KIMURA. 2001. Melt/solid polycondensation of l-lactic acid: an alternative route to poly(l-lactic acid) with high molecular weight. *Polymer.* 42(11), 5059-5062. DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00889-2. ISSN 00323861.
133. FUKUSHIMA, Kazuki a Yoshiharu KIMURA. 2008. An efficient solid-state polycondensation method for synthesizing stereocomplexed poly(lactic acid)s with high molecular weight. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry.* 46(11), 3714-3722. DOI: 10.1002/pola.22712. ISSN 0887624x.
134. BIO SOLVENTS MARKET BY PRODUCT (lactate ester, soy methyl ester alcohol, glycols) by application (paints & coatings, adhesives & sealants, printing inks) is expected to reach USD 9.31 billion by 2020: Grand view research, inc. 2015. *PR Newswire*, dostupné z: <http://search.proquest.com/docview/1650900286?accountid=17115>
135. GHAFAR, Tayyba, Muhammad IRSHAD, Zahid ANWAR, et al. 2014. Recent trends in lactic acid biotechnology: A brief review on production to

- purification. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*. **7**(2), 222-229. DOI: 10.1016/j.jrras.2014.03.002. ISSN 16878507.
136. BEN DUH, effect of antimony catalyst on solid-state polycondensation of poly(ethylene terephthalate) *Polymer*. 2002. 43(11). ISSN 00323861.
  137. RIEMENSCHNEIDER, Wilhelm a Hermann M. BOLT. 2000. Esters, Organic. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH. DOI: 10.1002/14356007.a09\_565.pub2. ISBN 3527306730.
  138. MENEGHETTI, Mario Roberto a Simoni Margareti Plentz MENEGHETTI. 2015. Sn( iv )-based organometallics as catalysts for the production of fatty acid alkyl esters. *Catal. Sci. Technol.* 5(2), 765-771. DOI: 10.1039/C4CY01535E. ISSN 2044-4753.
  139. GALASOLV RANGE OF TAILOR-MADE BLENDS WHICH IS ALSO BASED ON LACTATE ESTER. 2015. *Galactic* [online]. Belgie [cit. 2016-04-16]. Dostupné z: <http://www.lactic.com/en-us/products/productrange/galaster%E2%84%A2galasolv%E2%84%A2.aspx>
  140. ADAMS, Thomas A. a Warren D. SEIDER, 2008. Semicontinuous distillation for ethyl lactate production. *AIChE Journal* [online]. **54**(10), 2539-2552 [cit. 2018-05-29]. DOI: 10.1002/aic.11585. ISSN 00011541.
  141. KONOPLEV, I. A., R. A. KOZLOVSKII, V. F. SHVETS, A. E. KUZNETSOV, A. V. BELODED, G. G. KAGRAMANOV, V. A. SAFRONOV a A. I. YARTYM, Preparation of L-lactide of polymerization purity with removal of impurities by fractional melting. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2017, [online]. **90**(3), 415-422 DOI: 10.1134/S1070427217030144.
  142. VIDA MIKULÁŠ, Studium využití esterů kyseliny mléčné pro přípravu laktidů a PLA. Brno, 2014. Diplomová práce. VUT v Brně.

## 6 SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

[Dimer]	molární koncentrace dimeru
[Laktid]	molární koncentrace laktidu
[Oligomer]	molární koncentrace oligomeru
2HP	2-hydroxypropenal
ADP	adenosindifosfát
ATP	adenosintrifosfát
BPED	bipolární elektrodialýza
CHSK <sub>Cr</sub>	chemická spotřeba kyslíku stanovená dichromanem
$c_{\text{kond}}$	koncentrace kondenzátu
D/L, R/S	stereodeskripty
DHA	dihydroxyaceton
$D_{\text{kond}}$	difuzivita kondenzátu
DLDH	D-laktátdehydrogenáza
EG	ethylenglykol
E-PLA	expandované PLA
FAME	fatty acid methylester – methylester mastné kyseliny
FDA	Food and Drug Administration
GAL	glyceraldehyd
GLY	glycerol
HU	Hazen Unit (APHA žlutost)
$K_{\text{BB}}$	rovnovážná konstanta depolymerace s uzavřením kruhu
$K_{\text{C}}$	rovnovážná konstanta cyklizace
KM	kyselina mravenčí
$K_{\text{MM}}$	rovnovážná konstanta dimerace
$K_{\text{PM}}$	rovnovážná konstanta monomeru s polymerem
$K_{\text{PP}}$	rovnovážná konstanta polymerace
LA	lactic acid – kyselina mléčná
LCA	life cycle assessment – hodnocení životního cyklu výrobku
LDH	laktátdehydrogenáza
LLDH	L-laktátdehydrogenáza
MEŘO	methylester řepkového oleje
MFI	melt flow index – index toku taveniny
$M_n$	číselně střední molekulová hmotnost



MSA	metansulfonová kyselina
$M_w$	hmotnostně střední molekulová hmotnost
NADH	nikotinamidadenindinukleotid
NF	nanofiltrace
PAL	pyruvaldehyd
PBS	poly(butylensukcinát)
PD	polymerační stupeň
PDI	polydispersity index – polydisperzita
PDLA	poly(D-kyselina mléčná), poly(D,D-laktid)
PEF	poly(ethylenfuranoát)
$pK_a$	disociační konstanta kyseliny
PLA	poly(lactic acid), poly(lactide) – poly(kyselina mléčná), poly(laktid)
PLLA	poly(L-kyselina mléčná), poly(L,L-laktid)
pTSA	p-toluensulfonová kyselina
ROP	ring opening polymerisation – polymerace s otevřením kruhu
sc-PLA	stereokomplexní poly(laktát)
SMB	chromatografie se simulovaně pohyblivou stacionární fází
$Sn(Ok)_2$	2-ethylhexanoát draselný
SSP	solid-state polymerisation - polykondenzace (polymerace) v pevné fázi
$T_g$	teplota skelného přechodu
UF	ultrafiltrace
RO	reversní osmóza
$X_c$	krystalinita polymeru
$X_{c0}$	počáteční krystalinita polymeru
$\Delta H_m^0$	entalpie tání krystalické fáze
$\Delta H_p$	entalpie polymerace
$x_0$	počáteční koncentrace ethanolu
$x_e$	koncentrace ethanolu v rovnováze
$x$	koncentrace ethanolu v čase t
$\vec{k}$	rychlostní konstanta spotřeby ethanolu
$\tilde{k}$	rychlostní konstanta regenerace ethanolu
$\vec{r}$	rychlost spotřeby ethanolu
$\tilde{r}$	rychlost regenerace ethanolu
$\vec{r}$	celková rychlost rovnovážné reakce
K	rovnovážná konstanta

Sn(LA) <sub>2</sub>	laktát cínatý
Sn(Ok) <sub>2</sub>	2-ethylhexanoát cínatý
Ti(BuO) <sub>4</sub>	butoxid titaničitý
Ti(EtLA) <sub>4</sub>	ethylaktoxid titaničitý
EtLA	ethylester kyseliny mléčné
THF	tetrahydrofuran
EtOH	ethanol
DABCO	1,4-diazabicyklo[2.2.2.]oktan
NMR	magnetická nukleární rezonance
FTIR	infračervená spektrometrie s furierovou transformací
GC	plynová chromatografie
PD	polymerační stupeň
Int. Std.	Interní standard
$[\alpha]_D^{25}$	měrná otáčivost světla při teplotě 25 °C a vlnové délce 589 nm

## 7 SEZNAM TABULEK

- Tabulka 1* Vybrané vlastnosti kyseliny mléčné (str. 12)
- Tabulka 2* Porovnání průmyslově využívaných substrátů na výrobu PLA (str. 16)
- Tabulka 3* Výsledek katalytické konverze glycerolu na kyselinu mléčnou (str. 21)
- Tabulka 4* Využití zdroje energie na 1kg PLA (str. 30)
- Tabulka 5* Vstupy suroviny na 1kg PLA (str. 31)
- Tabulka 6* Odpady a emise z procesu na 1 kg PLA (str. 31)
- Tabulka 7* Závislost mechanických vlastností PLA na molekulové hmotnosti (str. 39)
- Tabulka 8* Vybrané podmínky přípravy nízkomolekulárního PLA pro následnou SSP (str. 50)
- Tabulka 9* Podmínky a výsledky SSP prepolymeru kyseliny mléčné (str. 54)
- Tabulka 10* Srovnání vlastností alkylesterů jako monomerů (str. 65)
- Tabulka 11* Vlastnosti připraveného oligomeru (str. 76)
- Tabulka 12* Shrnutí výsledků neizotermální alkoholýzy a frakcionace reakční směsi (str. 81)
- Tabulka 13* Kinetické parametry alkoholýzy oligomeru LA ve vztahu k ethanolu (str. 86)
- Tabulka 14* Srovnání obsahu kontaminantů v EtLA (str. 89)
- Tabulka 15* Srovnání ukazatelů čistoty připraveného EtLA s komerčním EtLA (str. 90)
- Tabulka 16* Podmínky optimalizované oligomerace ethyllaktátu (str. 97)
- Tabulka 17* Parametry měněné při přípravě laktidu depolymerací oligo-EtLA (str. 103)
- Tabulka 18* Kombinace experimentálních podmínek pro přípravu laktidu (str. 103)
- Tabulka 19* Zvolené experimentální podmínky ROP laktidu (str. 116)
- Tabulka 20* Obsah modelových kontaminátů v polymerační směsi (str. 122)
- Tabulka 21* Srovnání komerčně dostupných PLA s laboratorně připraveným (str. 126)

## 8 SEZNAM OBRÁZKŮ

- Obrázek 1** *Struktura a možné označení izomerů kyseliny mléčné (str. 11)*
- Obrázek 2** *Princip vzniku laktátu z hexózy během fermentace (str. 13)*
- Obrázek 3** *Zjednodušené schéma výroby kyseliny mléčné (str. 15)*
- Obrázek 4** *Technologické schéma kontinuálního membránového procesu výroby LA (str. 18)*
- Obrázek 5** *Princip funkce bipolární elektrodialýzy (PBED) (str. 18)*
- Obrázek 6** *Reakční schéma hydrotermální bazické konverze glycerolu na laktát (str. 20)*
- Obrázek 7** *Katalyzátor dehydrogenace glycerolu na dihydroxyaceton (str. 20)*
- Obrázek 8** *Optické izomery laktidů, jejich systematický název a teplota tání (str. 22)*
- Obrázek 9** *Oligomerace kyseliny mléčné, back-biting oligomeru za vzniku laktidu, polymerace laktidu s otevřením kruhu na vysokomolekulární polylaktid (str. 23)*
- Obrázek 10** *Mechanismus racemizace laktidu působením bazické skupiny (str. 24)*
- Obrázek 11** *Schéma vzniku katalyzátoru/iniciátoru ROP polymerace (str. 26)*
- Obrázek 12** *Polymerace laktidu za otevření kruhu koordinačně inserčním mechanismem iniciovaná alkoxidem (str. 27)*
- Obrázek 13** *Schéma kontinuální výroby a polymerace laktidu (str. 28)*
- Obrázek 14** *Celkové energetické nároky na výrobu 1 kg polymeru (str. 32)*
- Obrázek 15** *Ekvivalent CO<sub>2</sub> uvolněný během přípravy 1 kg polymeru (str. 32)*
- Obrázek 16** *Poměrná spotřeba energie v technologii PLA (str. 32)*
- Obrázek 17** *Krystalová jednotka  $\alpha$ - fáze v PLLA (str. 36)*
- Obrázek 18** *Idealizovaná struktura stereokomplexního krystalu PLA (str. 38)*
- Obrázek 19** *Závislost teploty skelného přechodu amorfního PLA na Mr (str. 38)*
- Obrázek 20** *Nejvýznamnější producenti PLA a laktidů. (str. 42)*
- Obrázek 21** *Schéma polykondenzace v pevné fázi poly(kyseliny mléčné) (str. 45)*
- Obrázek 22** *Ilustrativní průběh dehydratační, oligomerační a polykondenzační fáze polymerace LA (str. 51)*
- Obrázek 23** *Dominantní reakce během polykondenzace kyseliny mléčné (str. 52)*
- Obrázek 24** *Základní reakční schéma přímé esterifikace kyseliny mléčné ethanolem (str. 56)*
- Obrázek 25** *Schéma kontinuální výroby ethyllaktátu tříkolonovým způsobem (str. 57)*
- Obrázek 26** *Technologie výroby ethyllaktátu reaktivní destilací (str. 58)*
- Obrázek 27** *Výroba EtLA s využitím integrované RDWC jednotky (str. 59)*
- Obrázek 28** *Výroba EtLA s využitím pervaporačního odstraňování vody ze systému (str. 60)*
- Obrázek 29** *Semikontinuální způsob přípravy EtLA (str. 61)*

- Obrázek 30** Mechanismus adičně eliminační transesterifikace alkylaktátu katalyzované silnou protickou kyselinou (str. 63)
- Obrázek 31** Koordinační mechanismus transesterifikace alkylaktátu na dimer až polymer prostřednictvím Lewisovy kyseliny (str. 63)
- Obrázek 32** Ilustrativní průběh hlavních veličin během polytransesterifikace ethylaktátu na polymer (str. 64)
- Obrázek 33** Reakční schéma přímé esterifikace LA ethanolem na ethylaktát (str. 71)
- Obrázek 34** Množství vody uvolněné do reakčního prostředí esterifikací koncových skupin oligomeru (str. 72)
- Obrázek 35** Distribuce vody v esterifikačním systému v závislosti na koncentraci LA (str. 72)
- Obrázek 36** Aparatura k polykondenzaci kyseliny mléčné v tavenině (str. 73)
- Obrázek 37** Průběh reakční teploty, tlaku a molekulové hmotnosti oligomeru v čase (str. 74)
- Obrázek 38** Závislost obsahu volné vody v oligomeru na polymeračním stupni (str. 75)
- Obrázek 39** DSC záznam oblasti tání krystalické fáze pro oligomery malého polymeračního stupně pro rychlost ohřevu  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  (str. 76)
- Obrázek 40** Závislost teploty varu esterifikační směsi na čase a typu katalyzátoru (str. 77)
- Obrázek 41** Vývoj koncentrace ethanolu a EtLA v čase při neisotermální alkoholýze (str. 79)
- Obrázek 42** Hotnostní obsah ethanolu a ethylaktátu v reakční směsi během alkoholýzy oligomerní kyseliny mléčné v čase (str. 79)
- Obrázek 43** Závislost teploty varu reakční směsi na obsahu ethanolu a ethylaktátu při alkoholýze oligomerní LA (str. 80)
- Obrázek 44** Obecné schéma transesterifikace oligomeru LA ethanolem, platí  $m < n$  (str. 82)
- Obrázek 45** Linearizovaná závislost koncentrace ethanolu v čase pro různé teploty izotermální alkoholýzy oligomerní kyseliny mléčné (str. 85)
- Obrázek 46** Experimentální a modelový průběh koncentrace ethanolu v reakční směsi při izotermální transesterifikaci oligomerní LA (str. 87)
- Obrázek 47** Arrheniův diagram pro rychlostní konstanty alkoholýzy oligomerní LA (str. 88)
- Obrázek 48** Závislost rychlostní konstanty alkoholýzy oligomerní LA na teplotě (str. 88)
- Obrázek 49** Srovnání GC chromatogramů laboratorně EtLA (str. 89)
- Obrázek 50** Závislost indexu lomu ethylaktátu na teplotě (str. 90)
- Obrázek 51** Závislost indexu lomu směsi EtLA-Ethanol při  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  (str. 91)
- Obrázek 52** Návrh semikontinuální výrobní technologie přípravy ethylaktátu (str. 91)
- Obrázek 53** Hlavní části aparatury použité k oligomeraci ethylaktátu (str. 94)
- Obrázek 54** Uspořádání experimentu při oligomeraci EtLA (str. 95)
- Obrázek 55** Průběh teploty varu EtLA v přítomnosti různých katalyzátorů (str. 96)
- Obrázek 56** Příprava  $\text{Ti}(\text{EtLA})_4$  s neutralizací HCl pomocí diazobicyklooktanu (str. 97)

- Obrázek 57** *Průběh základních parametrů v čase oligomerace ethyllaktátu (str. 98)*
- Obrázek 58** *Konverze EtLA a obsah volného EtOH v oligomeru během oligomerace (str. 98)*
- Obrázek 59** *Distribuce molekulových hmotností připraveného oligomeru EtLA (str. 99)*
- Obrázek 60** *Změny v distribuci molekulové hmotnosti během polymerace EtLA transesterifikací (str. 101)*
- Obrázek 61** *Vývoj číselně a hmotnostně střední molekulové hmotnosti a distribuce během polymerace EtLA (str. 101)*
- Obrázek 62** *Ukázka zbarvení připraveného polymeru a polymer po krystalizaci a zvláknění na průměr 0,6 mm (str. 102)*
- Obrázek 63** *Hlavní části aparatury pro depolymeraci oligo-EtLA na laktid (str. 104)*
- Obrázek 64** *Uspořádání experimentální přípravy laktidu depolymerací oligo-EtLA (str. 105)*
- Obrázek 65** *Vliv teploty a koncentrace katalyzátoru  $\text{Sn}(\text{LA})_2$  na výtěžek laktidu (str. 106)*
- Obrázek 66** *Vliv teploty a koncentrace katalyzátoru  $\text{Sn}(\text{LA})_2$  na výtěžek laktidu (str. 106)*
- Obrázek 67** *Vliv tlaku a koncentrace katalyzátoru  $\text{Sn}(\text{LA})_2$  na výtěžek laktidu (str. 107)*
- Obrázek 68** *Vliv tlaku a koncentrace katalyzátoru  $\text{Sn}(\text{LA})_2$  na výtěžek laktidu (str. 107)*
- Obrázek 69** *Vliv teploty a koncentrace katalyzátoru  $\text{SnCl}_2$  na výtěžek laktidu (str. 108)*
- Obrázek 70** *Vliv teploty a koncentrace katalyzátoru  $\text{SnCl}_2$  na výtěžek laktidu (str. 108)*
- Obrázek 71** *Vliv tlaku a koncentrace katalyzátoru  $\text{SnCl}_2$  na výtěžek laktidu (str. 109)*
- Obrázek 72** *Vliv tlaku a koncentrace katalyzátoru  $\text{SnCl}_2$  na výtěžek čistého laktidu (str. 109)*
- Obrázek 73** *Vliv použitého katalyzátoru na výtěžek surového laktidu v závislosti na teplotě pro koncentraci katalyzátoru 0,05 % (str. 110)*
- Obrázek 74** *Vliv použitého katalyzátoru na výtěžek čistého laktidu v závislosti na teplotě pro koncentraci katalyzátoru 0,05 % (str. 110)*
- Obrázek 75** *Vliv použitého katalyzátoru na výtěžek surového laktidu v závislosti na tlaku pro koncentraci katalyzátoru 0,05 % (str. 111)*
- Obrázek 76** *Vliv použitého katalyzátoru na výtěžek čistého laktidu v závislosti na tlaku pro koncentraci katalyzátoru 0,05 % (str. 111)*
- Obrázek 77** *Porovnání FTIR spekter laboratorně připraveného rekrystalizovaného laktidu se standardem vysoké čistoty (str. 112)*
- Obrázek 78** *srovnání  $^1\text{H}$  NMR spekter oligomerního EtLA a připraveného laktidu po rekrystalizaci (str. 113)*
- Obrázek 79** *Srovnání  $^1\text{H}$  NMR v oblasti odezvy opticky čistého laktidu a mezolaktidu u připraveného rekrystalizovaného laktidu a oligomerního EtL (str. 113)*
- Obrázek 80** *Oblast absorpce terciálního vodíku ve struktuře oligomerního EtLA a připraveného rekrystalizovaného laktidu (str. 114)*
- Obrázek 81** *Závislost číselně a hmotnostně střední molekulové hmotnosti PLA a disperzity na molárním poměru mezi laktidem a katalyzátorem  $\text{Sn}(\text{Ok})_2$  (str. 115)*

- Obrázek 82** Barevné změny polylaktidu v závislosti na koncentraci katalyzátoru (str. 118)
- Obrázek 83** Vliv polymerační teploty laktidu na číselně a hmotnostně střední molekulovou hmotnost a disperzitu (str. 118)
- Obrázek 84** Vliv polymerační teploty na zbarvení polymeru (str. 119)
- Obrázek 85** Vliv délky polymerace laktidu na číselně a hmotnostně střední molekulovou hmotnost a disperzitu (str. 119)
- Obrázek 86** Barevné změny polymeru během polymerace laktidu v závislosti na délce polymerace (str. 120)
- Obrázek 87** Vznik dimerních kontaminantů z vody a ethanolu reakcí s laktidem (str. 121)
- Obrázek 88** Vliv obsahu vody na ROP polymeraci laktidu (str. 122)
- Obrázek 89** Vliv obsahu ethanolu na ROP polymeraci laktidu (str. 123)
- Obrázek 90** Vliv typu kontaminantu na dosažitelnou hmotnostně střední molekulovou hmotnost PLA (str. 124)
- Obrázek 91** Závislost konverze laktidu na koncentraci a druhu kontaminantu v polymeračním systému (str. 125)